

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПЕТРИЧЕНКО АЛЬОНА ІГОРІВНА

УДК 504.45.058;628.16:628.3:66.097.5

ДИСЕРТАЦІЯ
«ЗАХИСТ ВОДОЙМ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ СПОЛУКАМИ
АЗОТУ ТА ФОСФОРУ»

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека
технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ А. І. Петриченко

Науковий керівник: Гомеля Микола Дмитрович,
доктор технічних наук, професор

Київ - 2019

АНОТАЦІЯ

Петриченко А. І. Захист водойм від забруднення сполуками азоту та фосфору. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2019.

Зміст анотації

Дисертаційна робота присвячена вирішенню проблем забруднення природних водойм біогенними елементами та підготовки якісної питної води шляхом створення ефективних комплексних маловідходних технологій очищення води. Ці проблеми є наслідком постійного росту антропогенної діяльності людини та неналежної водоочистки. Серед великої кількості біогенних елементів, що потрапляють у воду, найбільш небезпечними є сполуки азоту та фосфору. Саме вони сприяють евтрофікації поверхневих водойм через надмірний розвиток рослинності та зоопланктону, що ускладнює підготовку води для питного і промислового водопостачання з таких водойм.

У першому розділі описано різноманітні способи очистки, що були апробовані на сьогоднішній день. Кожен з таких методів має свої переваги та недоліки. Показано, що найбільш поширеними методами очистки води від сполук азоту та фосфору досі залишаються сорбція та біологічна деструкція. Встановлено, що для сорбції найчастіше використовуються синтетичні матеріали (іонообмінні смоли). Досить активно розвивається напрямок досліджень сорбції на природних сорбентах, що в подальшому дозволить використовувати їх в якості добрива. Так поширеним є сорбція амонію пемзою або легкорозширеним керамзитом. Встановлено, що величина адсорбції залежить від дози сорбенту та вихідної концентрації забруднювача. Але сорбція на синтетичних матеріалах створює проблему утилізації концентрованих розчинів, а

природні сорбенти досить обмежені в ємності та потребують удосконалення. Природні сорбенти повсякчас удосконалюються для збільшення їх ємності. Так гранична ємність магнітного амінного біополімеру по нітратам збільшили в двоє.

Біологічна деструкція є універсальним методом, але залежить від багатьох факторів (температура, реакція середовища, присутність кисню, поживних речовин), що в основному протирічать один одному, якщо мова йде про комплексну водоочистку. Встановлен, що в біореакторах відбувається накопичення біомаси, що потребує додаткових джерел вуглецю.

Для реагентного видалення амонію з води в основному використовують хлорид магнію, а для фосфатів – солі заліза та алюмінію. Цікавим є магнітно-реагентний метод очищення води. Процес базується на зв'язуванні фосфатів реагентом у нерозчинні сполуки, які в подальшому виділяються під впливом магнітного поля. Але дані методи призводять до додаткового забруднення води надлишками реагентів.

Електрохімічне видалення біогенних сполук, присутність заважаючих іонів та їх можливий вплив на процеси очистки вивчено недостатньо, або взагалі є вторинним результатом. В основному такі дослідження направлені на відновлення амонію та фосфатів. Отже, для вибору схеми комплексного вилучення з води біогенних сполук постає необхідність удосконалити відомі методи, детальніше дослідити заважаючі фактори та вивчити інші методи водоочистки.

У другому розділі роботи наведено об'єкти та методологія досліджень, опис, характеристики та фізико-хімічні властивості матеріалів та загрузок, які використовувались в процесах, результати яких представлено у наступних розділах. Об'єктами дослідження була водопровідна та артезіанська вода, а також модельні розчини. У розділі наведено відомі та розроблені методики проведення досліджень по біологічному видаленню амонію. Описано процеси сорбційних та електрохімічних методів вилучення фосфатів та сполук азоту. Надано перелік обладнання, що використовувалось для визначення фізичних величин

під час проведення дослідів. Приведено формули по яким проводились розрахунки та представлено методи математичної обробки експериментальних даних.

У третьому розділі представлено результати досліджень по вилученню амонію біологічними, сорбційними та електрохімічними методами. Для прискорення процесів біологічного вилучення амонію вивчалась можливість створення біореактору з оптимальними умовами для життєдіяльності мікроорганізмів. З'ясовано, що найкращим середовищем для вилучення іонів амонію з води в процесі одночасної нітри-денітрифікації є гіполімніотична зона природних водойм. Встановлено, що особливо на процес утворення біоплівки впливає тип, геометрія та поверхнева структура носія, а також форма біореактора. Визначено, що висока швидкість вилучення амонію спостерігається при поєднанні глини з пінополістирольними блоками. Основними факторами, що впливають на біологічний розклад амонію є температура, освітленість та глибина реактору, носій та якість інокуляційного матеріалу, необхідного для формування біоплівки.

Сорбційне вилучення амонію є поширеною альтернативою біологічним методам. Показано, що найвищу ефективність вилучення амонію з води на катіонітах КУ-2-8 та DOWEX досягається при використанні їх у кислій формі. Встановлено, що іони жорсткості, а саме іони кальцію та магнію, ускладнюють процес іонообмінного вилучення амонію, оскільки дані катіоніти мають вищу селективність саме по іонам жорсткості. Встановлено найвищий рівень регенерації катіоніту КУ-2-8 при використанні розчинів кислот, в порівнянні з розчинами солі хлориду натрію. Використання для регенерації розчинів фосфорної та азотної кислот дозволить в подальшому використовувати регенераційні розчини для виробництва добрив. Показано, сорбція амонію на цеолітах проходить дещо повільніше, а на ефективність процесу сорбції з водопровідної води практично не впливають іони жорсткості. Досягнуто граничної ємності цеоліту по іонах амонію із збільшенням часу контакту розчину з сорбентом, а також при збільшенні початкової концентрації іонів амонію у воді.

Електролітичне видалення амонію проводилось у одно- та двокамерному електролізерах з розчинів різного складу. З'ясовано, що в залежності від складу розчину видалення амонію відбувалось за рахунок його окислення киснем, перекисними сполуками або сполуками окисленого хлору, що утворюються на аноді. Встановлено, що сульфати є інгібіторами процесу електрохімічного окислення амонію, в той час як присутність хлоридів навпаки прискорює даний процес.

Математичний опис процесів сорбції робили на основі повного факторного експерименту другого порядку. Виведено основні рівняння регресії, що показують взаємозалежність основних факторів процесів сорбції. На основі отриманих результатів розроблено та описано технологічні схеми видалення амонію з води.

У четвертому розділі наведено результати по видаленню нітратів та фосфатів із води за допомогою собційних, реагентних та електрохімічних методів. Показано, що аніоніти у сольових формах мають високу ефективність вилучення нітратів. Встановлено, що при високій концентрації сульфатів та хлоридів у воді ємність по нітратах різко знижується, що пояснюється прискоренням десорбції нітратів з іоніту. Високий ступінь регенерації аніоніту досягнуто при використанні розчину хлориду натрію. Високої ефективності регенерації іонітів у сульфатно-нітратній формі досягнуто при використанні розчинів аміаку, гідрооксиду та карбонату калію.

Встановлено, що ефективне видалення фосфатів досягається при використанні аніоніту АВ-17-8 у сольовій та лужній формах. Показано, що у лужному середовищі вилучення фосфатів проходить краще за рахунок їх повної дисоціації. Встановлено, що наявність у воді конкуруючих іонів нітратів та сульфатів зменшує ємність іоніту по фосфатах. Так в першу чергу сорбуються сульфати, а потім нітрати та фосфати. Встановлено, що регенерацію аніонітів у фосфатній формі краще проводити розчинами хлориду натрію та хлориду амонію. Використання хлориду амонію дозволить в подальшому висаджувати магній-амоній фосфат, який може використовуватись як добриво. Запропоно-

вано розчини після висадження магній-амоній фосфату знову використовувати для регенерації аніонітів.

Для реагентного видалення фосфатів використовували солі алюмінію та заліза. Встановлено, що такий спосіб є недоцільним та додатково забруднює воду надлишками солей металів. Запропоновано альтернативний метод електрохімічного висадження в однокамерному електролізері при використанні сталюого та алюмінієвого анодів, а також катоду з нержавіючої сталі.

На основі отриманих результатів розроблено маловідходну технологічну схему очищення води від фосфатів та нітратів. Регенераційні розчини, в яких містяться нітрати та фосфати пропонується використовувати для виробництва рідких добрив.

Ключові слова: біогенні елементи, амоній, нітрати, фосфати, інокуляційний матеріал, сорбція, регенерація, електрохімічне окислення, електрокоагуляція, рідкі добрива.

SUMMARY

Petrychenko. A. I. Protection of water bodies from pollution by nitrogen compounds and phosphorus. – Manuscript.

Dissertation for the degree of candidate of technical sciences on specialty 21.06.01– environmental safety. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to solving problems of contamination of natural reservoirs with biogenic elements and preparation of high-quality drinking water by creating effective complex low-waste water purification technologies. This problems is a consequence of the constant growth of anthropogenic human activities and inadequate water treatment. Among the large number of nutrients entering the water, the most dangerous are compounds of nitrogen and phosphorus. They contribute to the eutrophication of surface water bodies due to the excessive development of veg-

etation and zooplankton, which complicates the preparation of water for drinking and industrial water supply from such reservoirs.

The first section describes the various cleaning methods that have been tested to date. Each of these methods has its advantages and disadvantages. It has been shown that sorption and biological degradation are still the most common methods of water purification from nitrogen and phosphorus compounds. It has been established that synthetic materials (ion exchange resins) are most frequently used for sorption. The direction of sorption studies on natural sorbents is developing quite actively, which in the future will allow them to be used as fertilizers. So common is the sorption of ammonium by pumice or easily expanded clay loam. It has been established that the adsorption value depends on the dose of the sorbent and the initial concentration of the pollutant. But sorption on synthetic materials creates a problem of utilization of concentrated solutions, and natural sorbents are very limited in capacity and need improvement. Natural sorbents are constantly refined to increase their capacity. So the limiting capacity of the magnetic amine biopolymer by nitrates has been increased by two.

Biological degradation is a universal method, but depends on many factors (temperature, reaction of the medium, the presence of oxygen, nutrients), which basically contradict each other when it comes to integrated water purification. It is established that bioreactors accumulate biomass that requires additional carbon sources.

For reagent removal of ammonium from water, mainly use magnesium chloride, and for phosphates – iron and aluminum salts. Interesting is the magnetically reagent method of water purification. The process is based on phosphate coupling with a reagent in insoluble compounds, which are further dispersed under the influence of a magnetic field. But these methods lead to additional water pollution with surplus reagents.

The electrochemical removal of biogenic compounds, the presence of interfering ions and their possible effect on purification processes are insufficiently studied or, in general, are secondary. In general, such studies are aimed at the

restoration of ammonia and phosphates. Consequently, in order to select a scheme for the integrated extraction of nutrients from biogenic compounds, there is a need to improve the known methods, to further study the interfering factors and to explore other methods of water purification.

The second section of the paper presents the objects and methodology of research, description, characteristics and physical and chemical properties of materials and downloads that were used in processes, the results of which are presented in the following sections. The objects of the study were water and artesian water, as well as model solutions. The section describes well-known and developed methods for conducting research on the biological removal of ammonia. The processes of sorption and electrochemical methods for the removal of phosphates and nitrogen compounds are described. The list of equipment used to determine the physical quantities during the experiments was provided. The formulas for calculations were presented and the methods of mathematical processing of experimental data are presented.

The third section presents the results of studies on the removal of ammonia by biological, sorption and electrochemical methods. To accelerate the processes of biological ammonium extraction, the possibility of creating a bioreactor with optimal conditions for the vital functions of microorganisms was studied. It was found out that the best environment for the removal of ammonium ions from water during the simultaneous process of nitride-denitrification is the hypolimnetic zone of natural reservoirs. It is established that the type, geometry and surface structure of the carrier, as well as the shape of the bioreactor, are influenced by the process of formation of the biofilm. It is determined that high rate of ammonium extraction is observed when clay is combined with polystyrene blocks. The main factors affecting the biological decomposition of ammonium are the temperature, luminosity and depth of the reactor, the carrier and the quality of the inoculation material necessary for the formation of the biofilm.

Sorption excretion of ammonia is a widespread alternative to biological methods. It is shown that the highest efficiency of ammonium extraction from water

on cation exchangers KU-2-8 and DOWEX is achieved when used in acid form. It has been established that rigidity ions, namely calcium and magnesium ions, complicate the process of ion exchange ammonium extraction, since these cations have higher selectivity precisely on ions of rigidity. The highest level of KU-2-8 cation exchange regeneration has been established with the use of acid solutions, in comparison with solutions of sodium chloride salt. Use for regeneration of solutions of phosphoric and nitric acids will allow to use regenerative solutions for the production of fertilizers in the future. It is shown that the sorption of ammonium on zeolites goes somewhat slower, and the ion of hardness practically does not influence the efficiency of the process of sorption from tap water. Achieved the limit capacity of zeolite by ammonium ions with increasing contact time of the solution with the sorbent, as well as increasing the initial concentration of ammonium ions in water.

Electrolytic removal of ammonium was carried out in single- and double-chamber electrolyzers from solutions of different composition. It was found that depending on the composition of the solution, ammonium removal occurred due to its oxidation with oxygen, peroxide compounds, or oxidized chlorine compounds formed on the anode. It was found that sulfates are inhibitors of the process of electrochemical oxidation of ammonium, while the presence of chlorides, on the contrary, accelerates this process.

A mathematical description of the processes of sorption was made on the basis of a complete factor experiment of the second order. The basic regression equations are shown, which show the interdependence of the main factors of sorption processes. Based on the results obtained, technological schemes for the removal of ammonia from water have been developed and described.

In the fourth section, results are given for removal of nitrates and phosphates from water by means of proper, reagent and electrochemical methods. It was shown that anion exchangers in saline forms have high efficiency in extracting nitrates. It is established that at high concentrations of sulfates and chlorides in water the capacity of nitrates is sharply reduced, which is explained by the acceleration of desorption

of nitrates from ion exchangers. The high degree of regeneration of anion is achieved using a solution of sodium chloride. The high efficiency of ion exchange regeneration in sulfate-nitrate formulation was achieved using solutions of ammonia, hydroxide and potassium carbonate.

It has been established that effective removal of phosphates is achieved using an anion exchange agent AB-17-8 in saline and alkaline forms. It is shown that in an alkaline medium, the removal of phosphates passes better due to their complete dissociation. It has been established that the presence of competing ions of nitrates and sulfates in water decreases the capacity of phosphate ion exchangers. So in the first place sulfates are sorted, and then nitrates and phosphates. It has been established that the regeneration of anionites in phosphate form is better done by solutions of sodium chloride and ammonium chloride. The use of ammonium chloride will allow the subsequent placement of magnesium ammonium phosphate, which can be used as fertilizer. Proposed solutions after landing magnesium ammonium phosphate are again used for the regeneration of anion exchangers.

For the reagent removal of phosphates, aluminum and iron salts were used. It is established that such a method is inappropriate and additionally contaminates water with excess metal salts. An alternative method of electrochemical deposition in a single-chamber electrolyzer is proposed with the use of steel and aluminum anodes, as well as an katode made of stainless steel.

On the basis of the obtained results, a low-flow technological scheme for water purification from phosphates and nitrates has been developed. Regenerative solutions, which contain nitrates and phosphates, are proposed for use in the production of liquid fertilizers.

Key words: nutrients, ammonium, nitrates, phosphates, inoculation material, sorption, regeneration, electrochemical oxidation, electrocoagulation, liquid fertilizers.

Список публікацій здобувача:

Статті, які входять до науково-метричних баз даних

1. Gomelya N. Study of using the anionites in low-waste processes of water purification from phosphates / N. Gomelya, **A. Petrychenko**, A. Trokhimenko, Y. Martyniuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 3/10 (87). – P. 36 – 41. – Режим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/101400/100164>. (**Scopus, Index Copernicus, OpenAIRE, EBSCO, WorldCat**).
2. **Petrychenko A.** Removal of ammonium ions from aqueous solutions using electrodialysis / **A. Petrychenko**, I. Makarenko, I. Radovenchyk, T. Shablii // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – № 4/6 (94). – P. 26 – 34. – Режим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/140549/138171>. (**Scopus, Index Copernicus, OpenAIRE, EBSCO, WorldCat**).
3. Гомеля М. Д. Оптимізація умов формування біоплівки при очищенні води від сполук азоту / М. Д. Гомеля, В. В. Вембер, В. С. Камаєв, **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2017. – № 4. – С. 62 – 65. (**Ulrich's Periodicals Directory**).
4. Макаренко И. Н. Исследование эффективности сорбционной очистки воды от ионов аммония на природных и искусственных сорбентах / И. Н. Макаренко, И. Н. Трус, **А. И. Петриченко**, А. Ю. Кийченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2017. – № 3. – С. 42 – 48.
5. Гомеля М. Д. Іонообмінне вилучення з води нітратів / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, **А. І. Петриченко**, Т. О. Шаблій // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 59. – С. 19 – 24. (**Index Copernicus**).

Статті у наукових фахових виданнях

6. Гомеля Н. Д. Исследование процессов сорбционной очистки воды от ионов аммония / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, **А. И. Петриченко**, А. Ю. Кийченко // Проблемы водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2017. – № 28. – С. 113 – 119.

7. Гомеля М. Д. Вилучення іонів амонію з води електролізом // М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, Т. О. Шаблій // Вчені записки Таврійського Національного Університету імені В. І. Вернадського. Серія «Технічні науки». – 2018. – №4 (68). – С. 99 – 105. – Режим доступу: http://www.tech.vernadskyjournals.in.ua/journals/2018/4_2018/part_2/20.pdf.

8. **Петриченко А. И.** Удаление фосфатов из воды методом химического и электролитического осаждения // **А. И. Петриченко**, Н. Д. Гомеля, Я. В. Радовенчик // Вчені записки Таврійського Національного Університету імені В. І. Вернадського. Серія «Технічні науки». – 2018. – № 4 (68). – С. 106 – 110. – Режим доступу: http://www.tech.vernadskyjournals.in.ua/journals/2018/4_2018/part_2/21.pdf.

Патент на корисну модель

9. Патент на корисну модель 104001 Україна МПК⁷ C02F 5/00. Спосіб реагентного пом'якшення води / Гомеля М.Д., Трус І. М., Макаренко І. М., **Петриченко А. І.** // Заявл. 23.06.2015; Опубл. 12.01.2016, Бюл. № 1.

Статті у інших наукових виданнях

10. Гомеля М. Д. Дослідження вилучення фосфатів на аніонітах та створення безвідходної переробки регенераційних розчинів / М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, Г. Г. Трохименко, Я. П. Мартинюк // Вода и водоочистные технологии. – 2017. – № 1 (21). – С. 12 – 23. – Режим доступу: <http://wpt.kpi.ua/article/view/121427/116647>.

11. Вембер В. В. Інтенсифікація біологічних процесів при вилученні з води іонів амонію / В. В. Вембер, М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко** // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2017. – № 1 (16). – С. 53 – 58. – Режим доступу: <http://chemengine.kpi.ua/article/view/119472/114017>.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій

12. Гомеля М. Д. Джерела забруднення води амонієм та методи його вилучення / М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, В. М. Грабітченко, І. М. Трус, В.

В. Макаренко // «Екологія. Людина. Суспільство»: XVIII міжн. наук.-практ. конф. студ., асп. і молод. уч., 27-29 березня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 85 – 86.

13. Гомеля Н. Д. Обессоливание шахтных вод ионообменным методом / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, В. Н. Грабитченко, **А. И. Петриченко** // «Неделя эколога 2015»: междунар. науч. симп., 13-16 апреля 2015 г.: тезисы докл. – Днепродзержинск, 2015. – С. 82 – 83.

14. **Петриченко А. И.** Методы очистки амиачных стоков / **А. И. Петриченко**, В. Н. Грабитченко, И. Н. Трус, Н. Д. Гомеля // «Наукова Україна»: всеукр. студ. наук. конф. з міжн. уч., 25 травня 2015 р.: мат. конф. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 308 – 309.

15. Гомеля Н. Д. Методы очистки сточных вод от соединений аммонийного азота и фосфора / Н. Д. Гомеля, **А. И. Петриченко**, В. Н. Грабитченко, И. Н. Трус // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: 10-а міжн. наук.-техн. конф., 5-7 червня 2015 р.: тези доп. – Миколаїв, 2015. – С. 99 – 100.

16. Трус І. М. Розділення нітратів і хлоридів при використанні методів іонного обміну / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, **А. І. Петриченко**, М. Д. Гомеля // «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження»: VII міжн. наук.-техн. конф., 30 вересня – 2 жовтня 2015 р.: мат. конф. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 68.

17. **Петриченко А. І.** Ионообменная очистка сточных вод от нитратов / **А. І. Петриченко**, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // «Природне агровиробництво в Україні: проблеми становлення, перспективи розвитку»: міжн. наук.-практ. конф., 22-23 жовтня 2015 р.: мат. конф.. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 383 – 384.

18. **Петриченко А. І.** Очищення води від сполук амонію / **А. І. Петриченко**, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: III міжнар. наук.-практ. конф., 28-30 жовтня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 158 – 159.

19. Трус И. Н. Применение ионообменных методов для очистки воды от нитратов / И. Н. Трус, **А. И. Петриченко**, Н. Д. Гомеля // «Наука и образование 2016»: XI междунар. науч. конф. студ. и мол. уч., 14 апреля 2016 г.: мат. конф. – Астана, 2016. – С. 970 – 972.

20. **Петриченко А. І.** Вилучення нітратів зі стічних вод при використанні методів іонного обміну / **А. І. Петриченко**, І. М. Трус, В. В. Вембер, М. Д. Гомеля // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: XI міжн. наук.-техн. конф., 20-22 травня 2016 р.: тези доп. – Миколаїв, 2016. – С. 61 – 64.

21. **Петриченко А. І.** Очистка стічних вод від амонію методом біологічного розкладу / **А. І. Петриченко**, М. Д. Гомеля, В. В. Вембер // «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»: 4-та міжн. конгрес, 21-23 вересня 2016 р.: тези доп. – Львів, 2016. – С. 133

22. **Петриченко А. І.** Очищення стічних а природних вод від біогенних елементів / **А. І. Петриченко**, В. В. Вембер, Я. П. Мартинюк, О. Ю. Кійченко // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: IV міжнар. наук.-практ. конф, 26-28 жовтня 2016 р.: тези доп. – Київ, 2016. – С. 148 – 149.

23. **Петриченко А. І.** Інтенсифікація біологічних процесів видалення сполук нітрогену з води / **А. І. Петриченко**, В. В. Вембер, О. Ю. Кійченко // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: V міжнар. наук.-практ. конф, 26-27 жовтня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 171.

24. Гомеля М. Д. Застосування іонітів у процесах очищення води від фосфатів / М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, Я. П. Мартинюк // «Сучасні проблеми біології, екології та хімії»: V міжн. наук.-практ. конф., 26-28 квітня 2017 р.: тези доп. – Запоріжжя, 2017. – С. 235 – 236.

25. **Петриченко А. І.** Визначення ефективності вилучення фосфатів з води іонообмінним методом / **А. І. Петриченко**, М. Д. Гомеля, Я. П. Мартинюк, О. Ю. Кійченко // «Проблеми екології та енергозбереження в

суднобудуванні»: XI міжн. наук.-техн. конф., 22-24 вересня 2017 р.: тези доп. – Миколаїв, 2017. – С. 116 – 119.

26. **Петриченко А. І.** Використання аніонітів у процесах очищення води від фосфатів / **А. І. Петриченко**, Я. П. Мартинюк, М. Д. Гомеля // «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування»: 4-й міжн. молод. конгр., 26-27 квітня 2017р.: тези доп. – Львів, 2017. – С. 83 – 84.

27. Вембер В. В. Вилучення амонію з води методом біологічного розкладу / В. В. Вембер, **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко // «Екологічна безпека держави»: XI всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч. та студ., 20 квітня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 118.

28. Гомеля М. Д. Розробка ефективних біологічних процесів для вилучення з води іонів амонію / М. Д. Гомеля, В. В. Вембер, **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко // «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування»: XX міжн. наук.-практ. конф., 19-22 квітня 2017 р.: мат. конф. – Харків, 2017. – С. 64 – 65.

29. **Петриченко А. И.** Сорбционное извлечение аммония на природных и искусственных сорбентах / **А. И. Петриченко**, И. Н. Трус, А. Ю. Кийченко, Я. П. Мартынюк // VI всеукр. з'їзд екологів з міжнародною участю, 20-22 вересня 2017 р.: збір. пр. – Вінниця, 2017. – С. 205.

30. **Петриченко А. І.** Вивчення процесів вилучення іонів амонію із води на різних сорбентах / **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко, М. Д. Гомеля // VII всеукр. наук.-практ. інт.-конф., 13-20 листопада 2017 р.: матер. конф. – Ірпінь, 2017. – С. 86 – 88.

31. **Петриченко А. І.** Дослідження ефективності сорбційної очистки води від іонів амонію / **А. І. Петриченко**, І. М. Трус, О. Ю. Кійченко // «Ресурсозберігаючі технології та обладнання»: XIII міжн. наук.-практ. конф. студ., асп. та мол. вч., 29-30 листопада 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 72 – 73.

32. Вембер В. В. Сравнение эффективности извлечения ионов аммония из воды на разных сорбентах / В. В. Вембер, **А. И. Петриченко**,

А. Ю. Кийченко // «Екологічна безпека держави»: XII всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч. та студ., 19 квітня 2018 р.: тези доп. – Київ, 2018. – С. 128.

33. Кийченко О. Ю. Оцінка ефективності сорбційного очищення води від іонів амонію / О. Ю. Кийченко, **А. І. Петриченко**, М. Д. Гомеля // «Екологія»: наук.-практ. конф. всеукр. конкурсу студ. наук. робіт, 28-30 березня 2017 р.: тези доп. – Полтава, 2018. – С. 26.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	20
ВСТУП.....	22
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНІ МЕТОДИ ВИДАЛЕННЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ ІЗ ПРИРОДНИХ ТА СТИЧНИХ ВОД.....	29
1.1 Нормування біогенних елементів у воді.....	29
1.2 Методи очищення води від іонів амонію	30
1.3 Методи очищення води від нітрат-іонів	41
1.4 Методи очищення води від фосфат-іонів	46
Висновки до розділу 1	54
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	57
2.1 Об'єкти досліджень.....	57
2.1.1 Водні середовища	57
2.1.2 Реагенти та матеріали.....	58
2.2 Методи досліджень	60
2.2.1 Біологічне очищення води від амонію	60
2.2.2 Іонообмінні методи очищення води	61
2.2.2.1 Дослідження іонообмінного вилучення амонію з води	61
2.2.2.2 Вивчення процесів видалення амонію на цеоліті	63
2.2.2.3 Дослідження процесів іонообмінного вилучення нітратів.....	64
2.2.2.4 Дослідження процесів іонообмінного вилучення фосфатів.....	65
2.2.3 Вивчення процесів реагентного очищення води від фосфатів	66
2.2.4 Електрохімічні методи очистки води	67
2.2.4.1 Дослідження процесів електрохімічної переробки розчинів амонію у двокамерному електролізері.....	69
2.2.4.2 Електрохімічна переробка розчинів хлориду та сульфату амонію в однокамерному електролізері	70
2.2.4.3 Дослідження процесів видалення фосфатів із води за допомогою електрокоагуляції.....	71

2.3 Методики контролю процесів очистки води та переробки рідких відходів.....	71
2.4 Прилади та обладнання, використані в роботі.....	72
2.5 Математична обробка експериментальних даних	72
Висновки до розділу 2	73
РОЗДІЛ 3 ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ БІОЛОГІЧНИХ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ВИДАЛЕННЯ АМОНІЮ З ПРИРОДНИХ ТА СТИЧНИХ ВОД.....	74
3.1 Інтенсифікація біологічних процесів при вилученні іонів амонію з води	75
3.2 Вилучення амонію іонообмінним методом.....	80
3.2.1 Математична обробка процесу сорбції та десорбції іонів амонію на катіоніті КУ-2-8 в H^+ -формі.....	85
3.3 Вилучення іонів амонію на цеолітах.....	89
3.3.1 Математична обробка процесу сорбції іонів амонію на цеоліті.....	94
3.4 Застосування методів електролізу та електродіалізу для вилучення із води амонію	96
3.4.1 Застосування анодного окислення амонію при електролізі розчинів хлориду амонію.....	98
3.4.2 Окислення сульфату амонію у двокамерному електролізері.....	107
3.4.3 Оцінка ефективності окислення розчинів аміаку в аноліті двокамерного електролізера	116
3.4.3.1 Математична обробка процесу електрохімічного окислення аміаку в присутності сульфат-іонів.....	123
3.4.4 Окислення іонів амонію в однокамерному електролізері	125
3.5 Принципова технологічна схема для електрохімічного окислення амонію у природних та стічних водах	128
Висновки до розділу 3	131
РОЗДІЛ 4 ВИВЧЕННЯ ТА СТВОРЕННЯ МАЛОВІДХОДНИХ МЕТОДІВ ВИЛУЧЕННЯ ФОСФАТІВ ТА НІТРАТІВ З ВОДИ.....	132

	19
4.1 Вилучення нітратів іонообмінним методом.....	133
4.1.1 Визначення сорбційно ємності аніонітів при вилученні нітратів з водних розчинів.....	134
4.1.2 Регенерація аніонітів у нітратній формі	140
4.2 Очищення води від фосфоровмісних речовин за допомогою аніонітів.....	147
4.2.1 Математична обробка процесу реагентного висадження фосфатів ...	162
4.3 Вилучення фосфатів із води методом електрокоагуляції	164
4.4 Маловідходні технології очищення води від нітратів та фосфатів	172
Висновки до розділу 4	176
ВИСНОВКИ.....	178
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	180
Додаток А.....	222
Додаток Б	229
Додаток В	237
Додаток Г	243
Додаток Д.....	249

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АА – акриламід;
АВ – активоване вугілля;
АД-0 – алюмінієвий електрод;
АК – акрилова кислота;
АТФ – аденозинтрифосфат або аденозинтрифосфорна кислота;
БСА – Бортницька станція аерації;
БСК – біохімічне споживання кисню;
ВПВБУ – вертикальний потік побудованих водно-болотних угідь;
Г – гранична ємність сорбенту;
ГДК – гранично допустима концентрація;
ГДС – гранично допустимий скид;
ДДХА – диметиловий діаліл хлорид амонію;
ДБАФ – двошаровий біологічний аерований фільтр;
ЕК – електрокоагуляцію;
ЄД – ємнісна деіонізація;
ЗО – зворотний осмос;
КВС – киснево-вивільняючі сполуки;
КМБР – мембранний біореактор без кліноптілоліта;
КУО – колонієутворюючі одиниці;
МА – аніонообмінна мембрана;
МАФ – магній-амоній фосфат;
МКВА – матеріал з контрольованим вивільненням агенту;
ММБ – модифікований мембранний біореактор;
НТТ – нанотрубки титану;
НФ – нанофільтрація;
ОДЄ – обмінна динамічна ємність;
ПАХ – поліалюмінійхлоридним коагулянт;
ПБА – покритий бором алмаз;

ПВМ – порошкоподібні мармурові відходи;

ПОДЕ – повна обмінна динамічна ємність;

ПФП – повний факторний план;

СанПіН – санітарні правила і норми;

СПБР – секвенсорний пакетний біоплівковий реактор;

УФ – ультрафіолет;

ХСК – хімічне споживання кисню;

ЦМБР – мембранний біореактор з кліноптілолітом;

BAF – пористий фільтр;

BFS – доменні шлаки;

BOF – шлаки кисневої печі;

EAF – шлаки з електродугової печі;

SBR – секвенсорний реактор періодичної дії;

SFS – шлаки із сталевого печі;

τ – час.

ВСТУП

Актуальність теми. На сьогодні в усьому світі нагальною є проблема раціонального водокористування. З огляду на це актуальним залишається питання ефективної очистки стічних вод та якісної підготовки питної води.

Через зростаючу антропогенну діяльність щорічно збільшується споживання води. Відомо, що в Україні середньодобова витрата води на людину становить 250 – 300 дм³, і вода, яка подається споживачу, не завжди відповідає встановленим нормам. Це пояснюється надмірним забрудненням природних водойм та неспроможністю застарілих систем очистки води забезпечити якісну водопідготовку.

Результатом неналежної очистки стічних вод може стати прискорена евтрофікація водойм, головною причиною якої є надлишок біогенних елементів. До них відносяться сполуки азоту та фосфору, присутність яких сприяє розвитку водної флори та приросту зоопланктону, що спричиняє зниження концентрації кисню у воді. В подальшому евтрофні водойми заростають та з часом перетворюються на болота, що призводить до ряду проблем при водопідготовці з таких водойм.

Основними джерелами потрапляння біогенних елементів у природні водойми є господарсько-побутові стоки, скиди із тваринницьких ферм та комплексів, стоки від виробництва добрив, а також вимивання з ґрунту в результаті неправильного використання добрив.

Оскільки в деяких регіонах України до цього часу відчувається нестача якісної питної води, важливою є розробка нових і покращення існуючих технологій очистки та доочистки води.

Для видалення з води сполук азоту та фосфору зазвичай використовуються технології біологічного розкладу, що зазвичай протікають дуже повільно та багато в чому залежать від умов, в яких проходить процес. Також для видалення біогенних елементів можуть використовуватися іонообмінні, баромембранні та реагентні методи, але разом з тим виникає проблема утилізації

концентрованих розчинів. Тому важливим є створення ефективних комплексних маловідходних технологій очищення води від біогенних сполук.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами, темами. Робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» по пріоритетному напрямку «Збереження навколишнього середовища та сталий розвиток» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Розробка нових реагентів, матеріалів та технологій водоочищення для замкнутих водоциркуляційних систем» (№ держреєстрації 0114U000546), «Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів» (№ держреєстрації 0116U003766), «Застосування електролізу при створенні безвідходних процесів очищення води» (№ держреєстрації 0118U002086), а також згідно плану основних напрямків наукової діяльності кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

Мета і задачі досліджень. Метою роботи було створення ефективних технологій вилучення біогенних елементів із води, використовуючи для цього біологічні, іонообмінні та електрохімічні процеси з можливістю отримання рідких добрив.

Для досягнення поставленої мети і успішного вирішення задачі попередження евтрофікації водойм та підготовки якісної питної води були поставлені наступні завдання:

- вивчення біологічних процесів вилучення іонів амонію з води та визначення оптимального завантаження для ефективної адаптації та розвитку мікроценозу;
- вивчення процесів іонообмінного вилучення амонію з води на катіонітах в залежності від складу води, її жорсткості та форми іонітів, розробка ефективних методів регенерації іонітів;

- вивчення процесів вилучення іонів амонію на цеоліті в залежності від початкової концентрації амонію та присутності іонів жорсткості у воді;
- вивчення процесів анодного окислення сполук амонію у однокамерному та двокамерному електролізерах, оцінка впливу хлоридів та сульфатів на процеси електролізу;
- вивчення процесів іонообмінного вилучення нітратів та фосфатів із води на аніонітах різної сили, вивчення процесів регенерації аніонітів з перспективою отримання матеріалів для виробництва рідких добрив;
- дослідження процесів реагентного висадження фосфатів сполуками магнію, заліза та алюмінію, вивчення процесів електрохімічного коагулювання фосфатів у однокамерному електролізері при використанні сталюого та алюмінієвого анодів.

Об'єкт дослідження – екологічна безпека в галузі промислового та господарсько-побутового водокористування.

Предмет дослідження – процеси біологічного, іонообмінного, реагентного та електрохімічного вилучення біогенних сполук із води, переробка та утилізація утворених відходів.

Методи дослідження. Лабораторні дослідження очистки води проводились при використанні біологічних, іонообмінних, реагентних та електрохімічних методів водоочистки. Для контролювання фізико-хімічних процесів очистки та вимірювання концентрацій речовин у воді застосовували титриметричний, спектрофотометричний і потенціометричний методи аналізу. Оцінку якості проведених досліджень та достовірності експериментальних даних проводили за допомогою математичних методів обробки даних.

Наукова новизна отриманих результатів. При вирішенні наукової задачі по встановленню основних закономірностей ефективного очищення води від сполук біогенних елементів – азоту та фосфору, визначенню основних напрямків переробки утворених рідких відходів було

уперше:

- встановлено, що для ефективного біологічного окислення сполук амонію найкращим завантаженням біореактора є полістирольні блоки з додаванням глинистих матеріалів та інокуляційний матеріал, отриманий з гіполімініотичної зони озера;

- визначено закономірності вилучення іонів амонію, нітратів та фосфатів з водних розчинів з урахуванням селективності іонообмінних та сорбційних матеріалів по різних катіонах та аніонах в залежності від іонного складу водних розчинів, реакції середовища, лужності, жорсткості та інших характеристик води, визначено параметри процесів ефективної десорбції сполук біогенних елементів із забезпеченням повної переробки утворених відходів в мінеральні добрива;

- встановлено залежності ступеня конверсії іонів амонію від параметрів процесів його анодного окислення, включаючи реакцію середовища, іонний склад розчинів, анодну густину струму, час обробки розчину при проведенні електролізу в одно- та двокамерних електролізерах;

- визначено залежність ефективності процесів видалення фосфатів електрохімічним коагулюванням із розчинів у однокамерному електролізері від складу розчину, типу аноду та параметрів процесу електролізу;

удосконалено іонообмінні процеси розділення фосфатів, нітратів та сульфатів для забезпечення ефективної переробки сольових відходів з отриманням продуктів, придатних для повторного використання;

подальшого розвитку набуло уявлення про сорбційне вилучення іонів амонію на цеолітах в присутності іонів жорсткості.

Практичне значення одержаних результатів. В роботі визначено параметри виділення та адаптації необхідного для біологічного видалення амонію мікроценозу, що дозволить прискорити процес нарощування біоплівки.

Встановлено граничну ємність цеолітів по іонах амонію в присутності іонів жорсткості. Запропоновано використовувати насичені амонієм цеоліти як добриво з поступовим вивільненням амонію.

Визначено, що при використанні розчинів азотної та фосфорної кислот можливо ефективно регенерувати катіоніт з подальшою можливістю переробки отриманих регенераційних розчинів у мінеральні добрива.

Запропоновано комплексну технологію очистки води від фосфатів та нітратів, який включає процес регенерації аніонітів розчинами, що містять сполуки амонію та калію.

Розроблено технологію електрохімічної переробки розчинів, що містять амоній з одночасним знезараженням води сполуками кисню та активного хлору. Цей метод дозволяє повністю видаляти будь-які концентрації амонію з розчинів при невеликих затратах.

Вивчено процеси електрохімічного коагулювання фосфатів, що дозволить ефективно та швидко видаляти фосфати з води без надмірної витрати реагентів.

Приведено технологічні схеми процесів очистки води від біогенних елементів, які дають змогу вирішити проблему комплексної очистки стічних вод без утворення небезпечних концентратів.

Технологічні процеси вилучення нітратів та фосфатів із очищеної води апробовані на очисних спорудах Бортницької станції аерації, підприємством ТОВ «Аква Форсайт» впроваджена установка по доочищенню артезіанської води від нітратів.

Особистий внесок здобувача. Особисто здобувачем виконані критичний огляд та аналіз літератури, основні експериментальні дослідження, обробка отриманих результатів, презентація доповідей на наукових конференціях, підготовка та оформлення друкованих робіт, приведених в списку публікацій [1-33]. В спільних працях автору належить наступне: [1, 5] – вивчено процеси іонообмінного очищення води від нітратів та фосфатів та досліджено переробку регенераційних розчинів з метою отриманням рідких мінеральних добрив; [4, 6] – досліджено процеси іонообмінного вилучення амонію на катіонітах та цеоліті; [3] – вивчено ефективність вилучення амонію в залежності від використаного інокуляційного матеріалу та заванта-

ження; [2, 7, 8] – визначено ефективність видалення амонію та фосфатів із води електрохімічним методом; [9] – запропоновано спосіб пом'якшення води.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень були апробовані та представлені на конференціях: IX Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених «Екологічний інтелект – 2014» (м. Дніпропетровськ, 2014 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Природне агровиробництво в Україні: проблеми становлення, перспективи розвитку» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); III – V Міжнародних науково-практичних конференціях «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2015 – 2017 рр.); X – XII Міжнародних науково-технічних конференціях «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (м. Миколаїв, 2015 – 2017 рр.); Міжнародному науковому симпозиумі «Неделя еколога 2015» (м. Дніпродзержинськ, 2015 р.); Всеукраїнській студентській науковій конференції з міжнародною участю «Наукова Україна» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2015 р.); XI Міжнародній науковій конференції студентів та молодих вчених «Наука и образование 2016» (м. Астана, 2016 р.); IV Міжнародному конгресі «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2016 р.); V Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (м. Запоріжжя, 2017 р.); IV Міжнародному молодіжному конгресі «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2017 р.); XI – XII Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених та студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2017 – 2018 рр.); XX Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» (м. Харків, 2017 р.); VI Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнарод-

ною участю (м. Вінниця, 2017 р.); VII Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (м. Ірпінь, 2017 р.); XIII Міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Ресурсозберігаючі технології та обладнання» (м. Київ, 2017 р.); Науково-практичній конференції всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт з галузі знань «Екологія» (м. Полтава, 2018 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 33 наукові праці, з яких 8 статей у фахових виданнях (з них 5 входять до міжнародних наукометричних баз, з яких дві індексуються в наукометричній базі Scopus), 1 патент на корисну модель, 22 тези доповідей у збірниках матеріалів конференцій, 2 статті у інших наукових виданнях України.

Структура дисертаційної роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг складає 253 сторінки. Обсяг основного тексту становить 163 сторінки, з яких площа 26 сторінок повністю зайнята таблицями та рисунками. Робота містить 23 таблиці, 87 рисунків, 5 додатків, об'єм бібліографії складає 264 джерела.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ МЕТОДИ ВИДАЛЕННЯ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ ІЗ ПРИРОДНИХ ТА СТІЧНИХ ВОД

В результаті інтенсивного розвитку промисловості та урбанізації постійно зростає кількість води, що потребує людство для забезпечення належного рівня існування, причому основним джерелом водопостачання є поверхневі водойми. Згідно з даними Світового банку з 1950 року споживання води збільшилось в три рази, а протягом 20 років збільшиться ще на 40 %. Одночасно збільшення водоспоживання призводить й до збільшення кількості господарсько-побутових скидів, що містять шкідливі компоненти органічного та неорганічного походження [34].

Однією з багатьох, але не менш важливих, є проблема видалення з природних та стічних вод біогенних елементів. До таких елементів відносяться сполуки азоту та фосфору, які потрапляють у навколишнє середовище в результаті недостатнього очищення стічних вод промисловості, тваринницьких комплексів, комунального та сільського господарства. Поступово біогенні сполуки накопичуються у природних водоймах та спричиняють швидкий розвиток водної рослинності та приросту зоопланктону. Порушення водного біоценозу призводить до поступової евтрофікації водойми [35].

Для очищення стічних вод від біогенних елементів існує багато методів – реагентні, фізичні, біологічні, комбіновані та фізико-хімічні методи [36]. Але, в основному, це стосується видалення окремих компонентів і не вирішує проблему переробки відпрацьованих розчинів.

1.1 Нормування біогенних елементів у воді

Згідно чинному законодавству України всі підприємства зобов'язані контролювати кількість та якість стічних вод, що скидаються до міської каналізаційної мережі [37]. У питаннях охорони водних об'єктів українське законо-

давство дотримується правила, згідно з яким ГДК забруднюючої речовини у зворотних водах розраховується таким чином, щоб після змішування зворотної води з водами природного водного об'єкту концентрація речовини не перевищувала нормативів якості води відповідно до виду водокористування водойми [38]. Законодавчо встановлені ГДК фосфору та сполук азоту у водоймах та у очищених стічних водах, що скидають у водні об'єкти наведені у таблиці 1.1 [37, 39].

Таблиця 1.1 – Допустимі величини показників якості стічних вод, води водойм та зворотніх вод, що скидають у водні об'єкти

Назва речовини	ГДК у стічних водах, що надходять на споруди біологічної очистки (мг/дм ³)	ГДС шкідливих речовин (мг/дм ³)		ГДК шкідливих речовин у воді водних об'єктів (мг/дм ³)		Клас небезпеки
		Господарсько-питного водопостачання	Рибогосподарського призначення	Господарсько-питного водопостачання	Рибогосподарського призначення	
Азот амонійний (NH ₄ ⁺)	30,0	1,0	0,39	2,0	0,5	3
Нітрати (NO ₃ ⁻)	45,0	10,2	9,1	45,0	40,0	3
Нітрити (NO ₂ ⁻)	3,3	0,8	0,02	3,3	0,08	2
Фосфати (P)	10,0	1,2	0,2	3,5	не нормується	4

Для розрахунку гранично допустимих скидів (ГДС) основними параметрами є фонові концентрації забруднювачів, їх концентрації в очищеній стічній воді та кратність розбавлення. У разі, коли фонові концентрації речовин перевищують нормативні значення, гранично допустима концентрація їх у зворотних водах встановлюється на рівні нормативної [38].

1.2 Методи очищення води від іонів амонію

Амоній є одним із біогенних елементів, що призводить до евтрофікації водойм. Велика частина сполук амонію утворюється при гідролізі сечі, яка є

кінцевим продуктом азотного обміну людини. У вигляді аміаку або сечовини в побутових стічних водах присутні 80 – 90 % усіх сполук азоту. Таким чином, азот у основному представлений в органічних і амонійних формах. Утворення сполук амонію відбувається також у процесі амоніфікації білкових сполук.

За наявністю тих чи інших сполук азоту можна зробити попередні висновки про джерело та характер забруднення. У випадку виявлення у воді амонійного азоту за відсутності нітратів і нітритів можна зробити висновок про свіже забруднення води господарсько-фекальними стоками.

Надлишок амонію у воді призводить до підвищення рН середовища, зниження концентрації розчиненого кисню, прискореної евтрофікації водойми та виділенню отрути ціанобактеріями. Такі води можуть викликати алергічні шкірні реакції та шлунково-кишкові розлади у тварин та людей [39].

Існують різноманітні методи очистки води від сполук амонію, серед яких найбільш популярними є біологічна деструкція, сорбція на природних сорбентах та осадження [36].

Реагентний метод видалення амонію базується на хімічному осадженні, який є доступним і легко здійсненним для очищення великих обсягів стічних вод на діючих очисних спорудах, і передбачає використання реагентів на різних стадіях очищення.

Хімічне осадження з утворенням магній-амоній фосфату (МАФ) є ефективною технологією для вилучення амонійного азоту. В дослідженнях [40 – 44] встановлено, що оптимальними умовами для хімічного осадження амонію є молярне співвідношення $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1:1:1$, рН в діапазоні 8,5 – 9,0 та час контакту 30 хв. Ефективність вилучення амонію зростає при використанні попередньо сформованого струвіту в якості посівного матеріалу [45].

В якості недорогого джерела магнію для видалення амонію із стічних вод у вигляді струвіту може використовуватись магнезит ($MgCO_3$) [46, 47]. Оскільки розчинність магнезиту є низькою, тому пропонується розчинити його

го у соляній кислоті (2М HCl до 1М MgCO₃) або розкласти до оксиду магнію при температурі 700 °С протягом 1,5 годин. Встановлено, що при контакті магнезиту зі стоками протягом 6 годин концентрація амонію зменшилась на 90 %, а вміст фосфору знизився на 98 %.

Авторами статті [48] було досліджено видалення амонію шляхом висадження струвиту за допомогою бруситу в якості джерела магнію. Встановлено, що оптимальне співвідношеннями твердий брусит/стічна вода становить 31,2 – 63,2 г/дм³ при рН в діапазоні від 8,5 до 9,5. Після реакції протягом 12 годин концентрація амонію в стічних водах зменшилася на 93 %.

В роботах [49, 50] пропонується використовувати МАФ в якості джерела магнію та фосфору. В результаті нагрівання МАФ протягом 3 годин за температури 110 °С у розчині гідроксиду натрію або Mg(OH)₂ – отримується піролізат (MgNaPO₄ чи Mg₃(PO₄)₂), який можна використовувати для повторного видалення амонію із стічних вод.

Для оптимізації процесів нітрифікації в установках очистки стічних вод пропонується застосування пероксиду водню (H₂O₂) [51]. Було встановлено, що поступове збільшення концентрації кисню в очищених стічних водах через дозування H₂O₂ призвело до збільшення виведення аміачного азоту з 39 до 81,2 %. Також показано, що застосування пероксиду водню призводить до ефективного видалення біохімічного споживання кисню (БСК₅). Найкраща ефективність видалення була отримана, коли рівень оксигенації становив 30 – 40 %.

Останні проведені дослідження з електрохімічних процесів орієнтовані на видалення та відновлення амонію та фосфатів. Серед широкого спектру можливостей щодо електрохімічних процесів, ємнісна деіонізація (ЄД) економить найбільше енергії, в той же час є безперервною та не має вибірконості. У дослідженні [52] описаний новий електрохімічний реактор з циклічним електролітом, що протікає в електродних камерах. Амоній та фосфат відокремлюються та концентруються завдяки різниці концентрації між електродними ка-

мерами та середньою камерою, при концентраційному співвідношенні розчину NaCl в камерах 25:1.

В якості анодів для електрохімічного окислення стічних вод можна використовувати потрійний оксид Ti-Ru-Sn (TiRuSnO_2), PbO_2 або покритий бором алмаз (ПБА) [53]. Експерименти були проведені з використанням нерозділеної проточної комірки, обладнаної катодом із нержавіючої сталі, при постійному струмі 2 А і швидкості потоку 420 $\text{дм}^3/\text{год}$. Показано, що через 8 годин електролізу на аноді TiRuSnO_2 вдається видалити 65 % амонію при його вихідній концентрації 266 $\text{мг}/\text{дм}^3$. При використанні PbO_2 амоній повністю видаляється, але відмічено залишковий вміст ХСК. Покритий бором алмазний анод дозволяє повністю видалити амоній та ХСК за рахунок електрогенерації гідроксильних радикалів з води і активного хлору [54, 55].

В останні роки було проведено багато досліджень щодо можливості використання іоннообмінної технології в якості додаткового процесу для видалення іонів амонію із стічних вод. Іонний обмін являє собою прийнятну альтернативу біологічним процесам видалення амонію, хоча паралельні процеси роблять очистку комплексною.

В дослідженні [56] вивчається ефективність катіонообмінної смоли Purolite C150H щодо видалення амонію з модельних водних розчинів. При вихідних концентраціях амонію 25 – 150 $\text{мг}/\text{дм}^3$ ефективність видалення становила 80 – 90 %.

У роботі [57] описаний керамічний адсорбент, що був розроблений для вилучення амонію з висококонцентрованих стічних вод. Максимальна ємність керамічного адсорбенту по амонію в статистиці була 75,5 $\text{мг}/\text{г}$ при початковій концентрації амонійного азоту 10000 $\text{мг}/\text{дм}^3$, дозуванні 20 $\text{г}/\text{дм}^3$ і часу контакту 480 хв. Результати показали, що дешевий керамічний адсорбент може використовуватись в якості азотного добрива через високий вміст амонію у ньому та відсутність токсичного впливу на навколишнє середовище.

Наразі досліджений потенціал адсорбційного видалення амонію за допомогою нанотрубок титанату (НТТ) [58]. НТТ були отримані за допомогою

гідротермічної обробки порошків TiO_2 в 10М розчині NaOH при температурі $150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 год., а потім промивають водним розчином соляної кислоти різної концентрації. Встановлено, що, якщо кількість Na^+ в НТТ не буде дуже низькою, то вони можуть бути хорошими адсорбентами по амонію з адсорбційної здатністю 29 мг/г.

Для видалення амонію пропонується використовувати синтезований за допомогою хімічного співосадження сумішей $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ адсорбент [59]. Встановлено, що оптимальний час контакту розчину з сорбентом 40 хв, рН 10, температура 298 К при початковій концентрації іонів амонію 140 мг/дм³.

Нерозчинні суміші PLA/P(ЗНВ-*co*-4НВ) можуть використовуватись в якості джерела повільного вивільнення вуглецю, що сприяє видаленню поживних речовин і полегшенню контролю евтрофікації у озерній воді [60]. Встановлено, що протягом 12 годин концентрації ортофосфатів в пробах води з електросформованими і змішаними у розплаві сумішами знижується відповідно на 59,3 – 86,4 % та 77,8 – 92,6 %, і з часом падала приблизно до нуля. Повне видалення амонію забезпечувалось протягом 1,5 – 6,5 днів і 2,5 – 5,5 днів у зразках води відповідно з електросформованими і змішаними у розплаві сумішами. Спостерігалось пригнічення накопичення нітритів, а загальний вміст неорганічного азоту знизився на 9,1 – 49,5 % і 19,8 – 52,9 % протягом 8 днів у пробах води відповідно з електросформованими і змішаними у розплаві сумішами.

Гідрогель володіє великою швидкістю адсорбції і високою адсорбційною ємністю по NH_4^+ в діапазоні рН від 3,0 до 8,0. Показано, що гідрогель є стабільним і регенерується сильною кислотою (HCl) або лугом (NaOH) [61, 62].

Для сорбції амонію можна використовувати матеріал з контрольованим вивільненням агенту (МКВА) [63]. МКВА отримують шляхом привитої сополімеризації з пшеничної соломи, акрилової кислоти (АК), акриламиду (АА) і диметилового діалліл хлориду амонію (ДДХА). Показано, що ступінь адсорбції зростає зі збільшенням початкової концентрації адсорбату, й зменшується

зі збільшенням дози адсорбенту. Встановлено, що значення рН має вплив на десорбцію NH_4^+ і PO_4^{3-} з МКВА.

Природні матеріали галлуазиту і хітозану пропонується використовувати для отримання методом гідротермального синтезу пористих гібридних гранул цеоліт/хітозану [64]. Досягнута максимальна адсорбційна здатність по амонію в 47,62 мг/г. Встановлено, що після 10 послідовних циклів адсорбційна здатність гібридних кульок становить вище 90 %.

Вивільнення надлишкових азотовмісних сполук в ґрунтових водах є серйозною проблемою в водоносних горизонтах в процесі ґрунтово-водоносного очищення. Для того, щоб оцінити ризик використання стічних вод для підживлення водоносних горизонтів, у роботах [65, 66] досліджували сорбцію NH_4^+ на ґрунті. Встановлено, що зменшення швидкості потоку від 45 до 15 $\text{см}^3/\text{хв}$ викликало збільшення адсорбційної здатності амонію на 49 %. Середня кількість адсорбованого NH_4^+ в досліджених ґрунтах коливалися від 8,95 до 35,23 %.

У роботі [67] досліджувалася сорбція іонів амонію на вугільних фільтрах та на гібридному реакторі з комбінацією із піску та активованого вугілля. Показано, що оптимальний час контакту з піском для адсорбції амонію становить 150 хв [68]. У міру збільшення початкової концентрації амонію, ємність піску збільшується, але ефективність сорбції знижується. Сорбція амонію збільшилася при зменшенні розміру часток піску.

Для того щоб зменшити вплив забруднення азоту і збільшити агрономічну цінність рослинних відходів для повторного використання в якості органічного добрива, науковцями досліджувалась можливість видалення аміаку з водних розчинів на рослинних біосорбентах (бананова шкірка, листя кактуса, порошок з листя полуниці та соснових шишок) [41, 69 – 71]. Результати показали, що вилучення іонів амонію відбувалося в широкому діапазоні температур (20 – 60 °C) та рН (6 – 10). Адсорбційна здатність біосорбентів зростає зі збільшенням температури. Аналіз на спектрометрі показав, що гідроксил, фе-

нол і карбоксильні групи можуть бути основними активними групами для адсорбції амонію.

В контексті комплексної очистки води проводиться розробка універсальних фільтрів для одночасного видалення амонію та фосфору (природно багатий на кальцій атапульгіт), або амонію та гумінових кислот (суміш вермикуліту і палигорськіту) [72, 73]. Дослідження показали, що ступінь очистки може сягати 98 %. Встановлено, що сорбція фосфату залежить від вмісту гідрокарбонатів, в той час як сорбція амонію переважно залежить від вмісту кальцію.

Досить поширеним є видалення амонію на природних сорбентах, наприклад за допомогою пемзи [74] та легко-розширеного керамзиту [75]. Було виявлено, що адсорбція NH_4^+ залежала від дози адсорбенту і початкової концентрації іонів амонію. Потрібний час контакту для досягнення рівноважного стану становить 150 – 180 хв. при швидкості перемішування 300 об/хв..

В роботах [76, 77] вивчається ефективність видалення іона амонію за допомогою природного цеоліту. Результати показали, що цеоліт має продуктивність до 97 % по видаленню амонію в залежності від часу контакту, початкової концентрації амонію і рН. При дозі порошку цеоліту у $50,0 \text{ г/дм}^3$ та часі контакту 24 год, швидкість видалення амонію становила 75 %. Адсорбційна ємність моношару для цеоліту становить $42,37 \text{ мг/г}$, що вище, ніж у порошкоподібного ($15,13 \text{ мг/г}$) і гранульованого морденіту ($14,56 \text{ мг/г}$).

Оптимальним моментом внесення порошкоподібного цеоліту є рання стадія коагуляції або флокуляції [78, 79]. Дослідження десорбції-регенерації показало, що десорбція амонію на цеолітах досить висока при використанні розчинів NaCl , що свідчить про перспективу його використання в якості альтернативного добрива [80].

Природні вулканічні туфи також були досліджені і випробувані на здатність видалення амонію з побутових стічних вод [81, 82]. Основні види цеоліту, ідентифіковані в вулканічних туфах є клиноптилоліт і морденіт. Цеолітовий туф з розміром фракції $0,55 - 0,710 \text{ мм}$ показав найкращий ступінь

очистки. Іони амонію були повністю видалені із розчину при початковій їх концентрації $0,0716 \text{ г/дм}^3$ на 10 г цеоліту в статичному режимі. У динамічному режимі виснаження цеоліту відбувається після пропускання понад 1500 см^3 розчину.

У статтях [83, 84] описані результати сорбції амонію на модифікованих цеолітних глинах. Отримані результати свідчать про те, що в основному модифікований цеоліт має високу селективність по NH_4^+ при збільшенні часу контакту та значенні рН $6 - 7$. Максимальна ефективність видалення становить 99% .

Цеоліт синтезований з летючої золи з низьким вмістом кальцію має потенціал поглинання амонію в $23,8 \text{ мг/г}$, що в $7,5$ разів перевищує ефективність поглинання амонію на синтезованому цеоліті із більшим вмістом кальцію [85, 86].

Але не завжди модифікації природного цеоліту покращують вилучення амонію з води. Так обробка цеоліту Fe_3O_4 [87] не вплинула на сорбцію амонію. А при модифікації цеоліту з використанням розчинів гідроксиду натрію ефективність видалення амонію зменшується до $66,9 \%$ [88].

Авторами роботи [89] пропонується повторно використовувати відновлений цеоліт. Результати дослідження показали, що відновлений цеоліт зберіг свої сорбційні властивості, але швидкість сорбції була меншою, ніж на свіжому цеоліті.

У роботі [90] була досліджена сорбція амонійного азоту матеріалами підкладки водно-болотних угідь, таких як шлак доменної печі, цеоліт, керамзит, вермикуліт, гравій, пружний ґрунт, червоний ґрунт і дерен. Максимальна адсорбційна ємність по амонійному азоту має такі значення: цеоліт ($33\ 333,33 \text{ мг/кг}$) > дерн ($29\ 274,01 \text{ мг/кг}$) > доменний шлак ($5\ 000 \text{ мг/кг}$) > вермикуліт ($3\ 333,33 \text{ мг/кг}$) > гравій ($769,23 \text{ мг/кг}$) > пружний ґрунт ($588,24 \text{ мг/кг}$) > червоний ґрунт ($555,56 \text{ мг/кг}$) > керамзит ($107,53 \text{ мг/кг}$).

Метою досліджень [91, 92] було вивчення ефективності видалення ХСК (хімічне споживання кисню) і амонію на побудованих водно-болотних угідь.

дах. Результати показали, що кінцеві значення ХСК та $\text{NH}_4^+\text{-N}$ в дослідно-промислових водно-болотних системах були 10,72 – 19,34 мг/дм³ та 0,18 – 0,90 мг/дм³ відповідно. Максимальна ефективність видалення ХСК становить 96,18 %, а для $\text{NH}_4^+\text{-N}$ – 99,78 %. Відмічено, що видалення ХСК та $\text{NH}_4^+\text{-N}$ навесні і влітку було кращим, ніж в осінньо-зимовий період.

Для аналізу проміжних продуктів і балансу азоту при видаленні сполук азоту у реакторі з мулом використовували різні синтетичні стічні води [93]. Результати показали, що 62 % амонію переходить в NO^{2-} , NO^{3-} , NH_2OH , N_2H_4 , NO , NO_2 , N_2O та N_2 без додавання органічного вуглецю. І при цьому в більшій мірі амоній переходить в N_2 (90 %). Решта 4,5 % амонію видаляють фізико-хімічним способом, а 3,73 % перетворюють звичайним процесом нітрифікації-денітрифікації [94]. Незначний вплив на нітрифікуючі бактерії можуть мати гетеротрофні бактерії [95].

Забруднення джерела вода являє собою складну задачу для звичайного процесу очищення води. Новий двошаровий біологічний аерований фільтр (ДБАФ) був розроблений з використанням плавучого (поліетилен) та затонулого (кліноптилоліт) носіїв [96]. Результати досліджень показали, що ДБАФ досить ефективний для видалення амонію, із середньою швидкістю видалення від 80,87 %. В якості підтримуючої середовища в аерованому реакторі з нерухомою плівкою пропонується використовувати губку з люфи [97]. Зазначається, що використання періодичної аерації, секвенування реактора періодичної дії (SBR) з іммобілізованими NH_4^+ -поглинаючими бактеріями може значно підвищити ефективність видалення амонію [98 – 100].

Додавання неорганічного вуглецю (бікарбонату натрію) має вплив на анаеробне окислення амонію [101]. Перші ознаки анаеробного окислення амонію спостерігаються при температурі 35 °C і реакції рН від 7,5 до 8,3. Швидкість анаеробного окислення амонію збільшилася при концентрації бікарбонату 1,0 – 1,5 г/дм³. Але збільшення концентрації бікарбонату до 2,0 г/дм³ пригнічує процес. Проте, активність може бути відновлена шляхом зниження концентрації бікарбонату до 1,0 г/дм³.

Для очищення стічних вод свиноферм досліджувався мембранний біореактор [102]. Очищену воду пропонується повторно використовувати в свиначнику для промивних цілей. В результаті використання даної установки можливо видалити 99 % амонію, 79 % фосфатів, а також 80 % ХСК, не дивлячись на накопичення тяжких металів в біологічних резервуарах (до 17 мг/дм³ для цинку та до 115 мг/дм³ для міді).

В роботі [103] проводилось дослідження пористого фільтру (BAF), наповненого цеолітом. Після того, як біоплівка була добре розвинена на поверхні цеоліту, видалення $\text{NH}_4^+\text{-N}$ за допомогою іонного обміну, нітрифікації і біологічного синтезу становила 35,1 %, 40,2 % та 22,3 % відповідно. Природний цеоліт, попередньо оброблений розчином HCl , показав більш високу ефективність видалення амонію, ніж при обробці його розчином NaOH .

При використанні біоплівкового фільтра можна видалити 90 % амонію, навіть після повної інактивації бактерій [104]. Крім того, фільтрувальна плівка демонструвала високу активність окислення при зниженні температури до 6,6 °C. Амоній окислюється до азоту через процес каталітичного окислення, утворюючи іони водню.

Кілька досліджень проводились для визначення ефективності мікроводоростей при видаленні амонію з потоку стічних вод. Для адекватного зростання *Chlamydomonas acidophila* і видалення $\text{NH}_4\text{-N}$ необхідне первісне зниження рН стічної води до 3 [105]. Але було відзначено зниження приросту мікроводоростей при високій інтенсивності світла (224 мкмоль/м²·с на поверхні судин). А мікроводорість *Chlorella sorokiniana* UTEX 2805 може спокійно існувати при екстремальній температурі (40 – 42 °C) та інтенсивності освітлення (2500 мкмоль/м²·с протягом 5 годин в день) [106]. Після 32 годин контакту, 68 % амонію і 65 % фосфату були видалено. Початкові значення рН 6,5 або 7,5 мали незначний вплив на здатність біомаси видаляти поживні речовини. Що вказує на те, що іммобілізовані мікроводорості можуть бути відповідною альтернативою для видалення біогенних речовин [107].

З нітрату або сечовини в якості джерела азоту, мікроводорость *Scenedesmus* може видалити 90 % азоту і майже 100 % фосфору [108]. Проте, з амонієм як джерелом азоту, максимальна щільність водоростей була відносно низькою, що викликано інгібуючою дією кислотного рН культури водоростей в зв'язку з звільненням H^+ з NH_4^+ в ході культивування водоростей.

Стічні води, що містять іони амонію та азоту пропонується обробляти мікробульбашками і каталізатором Fe/MgO [109]. Виявлено, що оптимальна доза каталізатора становить 300 г/дм^3 , а при використанні $1000 \text{ см}^3/\text{хв}$ кисню в якості окислювача, ступінь видалення амонію та азоту був найвищим.

У роботах [110, 111] було досліджено вплив безперервної та періодичної аерації з природним цеолітом в якості підтримуючого середовища. Також розглядається внесок рослин (*Schoenoplectus californicus*) у процеси видалення амонію під час очищення стічних вод за допомогою побудованих водно-болотних угідь. Аерація збільшила ефективність видалення $\text{NH}_4^+\text{-N}$ на 20 – 45 %. Природний цеоліт збільшив ефективність видалення $\text{NH}_4^+\text{-N}$ до 60 %. Рослини сприяли 15 – 30 % від ефективності видалення $\text{NH}_4^+\text{-N}$.

Авторами статті [112] встановлено, що вертикальний потік, побудованих водно-болотних угідь (ВПВБУ) заповнений природним цеолітом має вищу ступінь видалення амонію (82,4 – 94 %) із стічних вод свинарників, ніж інший ВПВБУ, заповнений вулканічною породою (51,3 – 69,4 %). Розрахована максимальна адсорбція цеоліту амонію (11,6 мг/г) була значно вищою, ніж у вулканічних порід (0,21 мг/г).

Для відновлення забруднених амонієм підземних вод пропонується послідовний проникний бар'єр (мультибар'єр), що складається з киснево-вивільняючих сполук (КВС), кліноптілоліта та зони пористого заліза [113]. Мікробна нітрифікація грає основну роль у видаленні амонію в зоні КВС. Іонний обмін є основним процесом видалення амонію в зоні кліноптілоліта. Хімічне відновлення і гідрогенотрофна денітрифікація сприяли перетворенню $\text{NH}_x\text{-N}$ у зоні із пористим залізом. Результати показали, що ефективність видалення амонію за допомогою мультибар'єру збільшилася до

90,43 % після 21 об'єму при кількості розчиненого кисню 0,68 – 2,45 мг/дм³ та рН 6,76 – 7,42.

Ефективність видалення біогенних речовин в модифікованому мембранному біореакторі (ММБ) вивчається у роботі [114]. У дослідженнях протягом 33 днів порівнювалися мембранний біореактор без кліноптілоліта (КМБР) та мембранний біореактор з кліноптілолітом (ЦМБР) з гідравлічним часом утримання (ГЧУ) 8 год. У ЦМБР 24 % амонію було видалено, за рахунок поєднання нітрифікації і катіонного обміну.

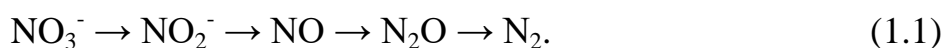
1.3 Методи очищення води від нітрат-іонів

Одними з основних біогенних забруднювачів природних водних об'єктів є сполуки азоту [115]. Нітрати, як правило, присутні в усіх природних водоймах. Джерелом їх надходження звичайно є агротехнічне виробництво, комунально-побутові та поверхневі стоки [116].

Наявність нітратів у воді свідчить про закінчення процесу мінералізації органічних речовин [117], що зазвичай говорить про забруднення води фекальними стоками. Ось чому контроль азотовмісних речовин у природних водоймах є дуже важливим питанням.

Для очистки води від нітратів використовують процеси електродіалізу, зворотного осмосу, іонного обміну, каталітичної та біологічної деструкції. Вибір конкретного методу вилучення нітратів із води обумовлюється технічними засобами очистки, кінцевим призначенням очищеної води, вартістю та ступенем очистки [118].

Частіше за все для видалення нітратів з води використовуються біологічні методи, що ґрунтуються на процесі денітрифікації [119]. Денітрифікація – це процес мікробіологічного відновлення нітратів до нітритів й в подальшому у газоподібні оксиди і молекулярний азот [120]:



Зазвичай для окислення органічних речовин у воді використовується кисень. Але процеси денітрифікації проходять в анаеробних умовах, що виключає використання кисню. Тому в процесах денітрифікації нітрати використовуються в якості акцептору водню для окислення органічних речовин.

Авторами роботи [121] досліджувалася очистка стічних вод від нітратів на мембранних біореакторах. Дані біореактори здатні накопичувати біомасу та потребують невеликої кількості зовнішніх джерел вуглецю. Біоплівка з денітрифікуючими бактеріями наноситься на полімерні мембрани [122]. Ефективність очистки при використанні реактора із зануреним мембранним модулем сягає 98 % [123, 124]. Збільшити ефективність видалення нітратів до 99 % можна на модифікованому мембранному біореакторі, без накопичення нітратів у кінцевих продуктах [125].

Для видалення нітратів з води пропонується використовувати біореактор, заповнений активованим вугіллям. Створений у цьому реакторі мікробіоценоз здатен використовувати кисень, сульфати та нітрати як акцептори електронів. Ефективність видалення нітратів в даному біореакторі становить 99 % при початковій концентрації 50 мг/дм^3 [126].

В роботі [127] пропонується використання таких водних макрофітів, як: сальвінія, гіацинт або водний латук. Найбільш ефективним виявився гіацинт, що мав ступінь вилучення нітратів 83 %. Також пропонується використовувати поєднання гетеротрофних та автотрофних організмів [128] або валіснерію спіральну [129]. В результаті використання широколистого рогозу, їстівної колоказії, морської трави, індійської кани, дикого проса та камерунської трави можна видалити 58 % нітратів [130, 131].

Дослідження очищення води від нітратів при застосовуванні південного очерету та алігаторного бур'яну описуються у роботі [132]. Рослини висаджувалися у спеціально сконструйованому вертикальному потоці, заповненому сумішшю ґрунту та гравію. Через п'ятнадцять діб дослідження ефективність видалення нітратів становила 84 – 97 % при початковій їх концентрації у воді $50 - 100 \text{ мг/дм}^3$.

Видалення нітратів може здійснюватись у спеціальних реакторах, або на полях, де процес денітрифікації проходить у ґрунтовій екосистемі [133]. Ця екосистема складається з ґрунту та рослинності на ньому. В очищенні стічних вод беруть участь безпосередньо рослини та іммобілізовані на ґрунті мікроорганізми. Також для стимуляції процесу денітрифікації можливе використання компосту, що дозволить видаляти до 80 % нітратів зі стічних вод [134].

Авторами роботи [135] зауважується, що відходи бамбука допомагають розкласти понад 50 % нітратів в процесі денітрифікації. З цією ж метою можна використовувати листя зеленого чаю або евкаліпту. У роботі [136] пропонується модифікувати листя шляхом нанесення на їх поверхню наночасток заліза. Ефективність такого способу очистки складає 40 – 60 % при вихідній концентрації нітратів 20 мг/дм³, що говорить про придатність методу тільки для низьких концентрацій нітратів у воді.

Ще одним поширеним методом, який використовується для видалення нітратів – є сорбція на синтетичних та природних сорбентах. Найчастіше для видалення нітратів з одночасним пом'якшенням використовується іонний обмін [137]. При сорбції іонів NO₃⁻ з води відбувається заміна їх іонами OH⁻ чи Cl⁻, що присутні на аніонітних смолах – AB-17-8, Dowex Marathon WBA [138] або Purolite A марки 300 та 520E [139]. Ефективність іонообмінного вилучення нітратів становить 80 – 85 %.

Деякі переваги над традиційними іонообмінними смолами мають магнітні смоли [140, 141]. Їх відрізняють, в першу чергу, магнітні властивості та менший розмір зерен. Магнітні іонообмінні смоли досить легко відновлюються звичайним розчином хлориду натрію. Ефективність очистки води від нітратів на такому сорбенті складає 94 % й залежить від реакції середовища, температури та складу води.

Останніми роками для очистки води Кембриджу та Лондону, майже в автономному режимі, працює установка для видалення нітратів ACWA NITREAT. Ключовим достоїнством установки є те, що вона базується на безперервному іонному обміні, використовуючи мультипортовий клапан для роз-

поділу основного та регенеруючого потоків на декілька фільтрів. На відміну від аналогічних систем у Nitreat смола у фільтрах залишається нерухомою та забезпечує зниження концентрації нітратів до рівня нижче 5 мг/дм^3 . Загалом ця система є маловідходною та енергоощадною [142].

Деякі комбінації речовин можуть розглядатися в якості альтернативи традиційним методам очистки стічних вод. Так магнітний амінний біополімер, синтезований зі стебла кукурудзи, має досить високу граничну ємність по нітратах, що становить $102,04 \text{ мг/г}$ [143].

Поступово збільшується інтерес до природних матеріалів в якості сорбентів. У роботах [144, 145] пропонується використовувати пошарову суміш природного мінералу (чорна слюда, цеоліт, бентоніт) та заліза з нульовою валентністю. Якщо порівнювати з використанням тільки заліза, то внесення 25 г/дм^3 мінералів у воду збільшує ефективність видалення нітратів на 40 %. А ось при використанні чистого каоліну ефективність видалення нітратів становить всього 25 % [146].

Застосовування модифікацій монтморилоніту та кліптоніту дозволить збільшити ефективність вилучення нітратів до 80 % [147], тоді як порошок зі звичайної трави забезпечить 82,5 % [148], а біовугілля – 89 % видалення нітратів [149].

Відомо, що синтезований з відходів пшениці аніоніт забезпечує ефективність видалення нітратів до 89,1 % [150]. Але сорбційну ємність звичайної пшеничної соломи можливо збільшити до $87,27 \text{ мг/г}$ проти початкових $0,57 \text{ мг/г}$ в разі використання модифікованої соломи [151].

Електрохімічні мембранні методи також ефективно видаляють нітрати з води [152]. Процес базується на катодному відновленні нітратів до амонію та потім до молекулярного азоту. Для очищення води від нітратів в якості катоду використовують мідь, а в якості аноду можна використовувати Ti/IrO_2 або пари анодів: Al-Al , Fe-Fe або змішану пару Al-Fe . Відповідно кожної пари анодів ефективність видалення нітратів становить 71,2; 62,8 та 81,5 % [153]. В разі наявності у воді хлоридів в процесі електролізу утворюються гіпохлорити, що

збільшує ефективність видалення нітратів до 99 % [154]. Також в якості електродів можна використовувати сплави металів [155], карбон [156] та карбоновий аерогель [157].

Разом з тим постійно проводяться дослідження та випробування інших електролітичних методів очистки води від сполук азоту. Наприклад, за допомогою електродіалізу пропонується концентрувати нітрати у вигляді солі KNO_3 , що сама по собі є мінеральним добривом [158]. Мікро-електролізний метод дозволяє видаляти всього 51 % нітратів [159], а електрокоагуляція підвищує ефективність видалення до 85 % [160]. У роботі [161] пропонується видаляти 95,8 % нітратів на іонізаторі води при застосуванні електричного бар'єру.

Широкого поширення набуло вилучення нітратів з води методом каталітичного відновлення, який оснований на введенні каталізаторів у розчин. Цей метод залежить від таких факторів як вибір каталізатору, підложки та рН середовища [162, 163]. В таких процесах каталізатором може бути біметалічний нанокаталізатор [164], комплекс Pd-Cu [165] та Ag/TiO_2 разом з мурашиною кислотою в якості донора електронів [166]. Також донором електронів може виступати Fe^0 [167], водень [165], цинковий скрап [168] та S^0 , на поверхні якої фіксуються автотрофні денітрифікатори [169]. Все це дозволяє видалити 50 – 99 % нітратів. Встановлено, що ефективність відновлення нітратів зростає з підвищенням лужності розчину та падає із підвищенням вихідної концентрації нітратів. Загалом кінцевим результатом процесу каталітичного відновлення нітратів є $\text{NH}_3\text{-N}$ [170].

Для видалення незначних концентрацій нітратів з води в якості каталізатора застосовуються дигідроксиди в системі Zn-Al-Cl. В цьому випадку ефективність відновлення нітратів становить 85 % [171]. Якщо застосувати в якості джерела вуглецю метанол, то ефективність видалення невеликої кількості нітратів підвищиться до 100 %. [172].

Авторами роботи [173] пропонується розкласти нітрати під дією H_2O_2 , залізної стружки, та УФ-променів (процес Фентона) у кислому середовищі.

Показано, що ефективність деструкції нітратів становить 93 – 98 % при часі контакту 30 – 120 хвилин та концентрації H_2O_2 – 10 мг/дм³.

Для видалення нітратів авторами роботи [174] пропонується використовувати денітрифікаційну стінку. Ефективність такого методу може перевищувати 95 % при вихідній концентрації нітратів 22 мг/дм³, але при незначному підвищенні вмісту нітратів до 33 мг/дм³ ефективність знижується на 5 %.

Досить ефективними для видалення з води нітратів є мембранні методи, такі як зворотний осмос та нанофільтрація [175, 176]. В той же час ультрафільтраційна мембрана не забезпечує необхідний ступінь очистки води через розмір пор. Для збільшення її ефективності необхідно додатково використовувати ще й коагуляцію [177]. Застосування нанофільтраційної мембрани при високому значенні рН дозволить знизити вміст нітратів на 60 – 70 %, але збільшення їх початкової концентрації зменшує ефективність очистки. Для підвищення ефективності процесу можна застосовувати низькомолекулярні аміни [178] або уротропін при $\text{pH} \leq 7$ [179].

Відомо, що зворотній осмос дозволяє видаляти до 97 % нітратів із води. Але даний процес суттєво залежить від складу розчину, що подається на очистку. Вода потребує попереднього пом'якшення та вилучення з води хлоридів та сульфатів [180].

Авторами роботи [181] пропонується поєднати нанофільтрацію та зворотній осмос. В такому випадку ефективність очистки води від нітратів зростає до 99 %. Концентрат, який утворюється після нанофільтраційної обробки дозують у очищену воду з метою отримання питної води із вмістом нітратів 15 мг/дм³.

1.4 Методи очищення води від фосфат-іонів

Чимало біологічних процесів в живих організмах відбуваються за участю речовин, що містять фосфор. Тим не менш, у навколишньому середовищі

фосфор не зустрічається у вільному стані, що пояснюється його швидким та легким окисленням.

Свій біогеохімічний кругообіг фосфор починає з вивітрювання гірських порід й далі у вигляді апатиту виноситься в море. Загалом кругообіг фосфору поділяється на поверхневий та водний. Основна частина фосфору постійно виноситься у світовий океан, й лиш невелика його частина повертається на сушу із органічною масою чи детритом. Найважливішою формою антропогенного впливу на кругообіг фосфору є виробництво і використання фосфорних добрив і детергентів (синтетичних миючих засобів). Надлишок фосфорних добрив вимивається у водойми та є однією з причин прискорення процесу евтрофікації водойм.

Існує багато методів очистки води від фосфатів, серед яких найбільш популярними є хімічне осадження, біологічна деструкція та іонний обмін [36].

Високі концентрації солей та фосфатів у мембранних концентратах після нанофільтрації (НФ) і зворотного осмосу (ЗО) є серйозною проблемою, що обмежує застосування цієї технології. Для видалення фосфату з концентратів ефективною є як адсорбція на гранульованому гідроксиді заліза, так і хімічне осадження. Хімічне осадження шляхом дозування розчину гідроксиду натрію відбувається швидко і видаляє більше 90 % іонів фосфату та кальцію [182].

В останні роки як речовини коагуляції/флокуляції були розроблені різні матеріали/хімічні реактиви. Серед них – неорганічні коагулянти, флокулянти на основі органічних речовин, а також гібридні матеріали або полімерні коагулянти на основі таніну. Відзначається, що використання квасців або хлориду заліза для видалення фосфору є доволі проблематичним через кислотність коагулянтів [183].

При використанні хлористого кальцію оптимальне співвідношення Ca/P дорівнює 1,5, й присутність нітратів не впливає на видалення фосфатів. У разі, коли іони амонію або гідрокарбонату присутні в значних кількостях, видалення фосфору збільшується на 7 % при рН 8 – 9 [184].

В якості композиційного неорганічного коагулянту для видалення фосфату пропонується використовувати шлам, оброблений в соляному розчині [185]. У порівнянні з комерційним поліалюмінійхлоридним коагулянтом (ПАХ) він може підвищити ефективність видалення фосфату з 4,9 до 10,4 %.

Інтенсифікувати процес видалення фосфатів у 1,5 – 2 рази можливо при використанні активованого розчину коагулянту в порівнянні із звичайним коагулянтом. Ефективність процесу збільшується за рахунок зменшення агрегативної стійкості колоїдних систем і збільшення адсорбційної ємності гідроксиду алюмінію після магнітно-електричної активації. При цьому можливе зниження витрати коагулянту не менше, ніж на 25 – 30 % без погіршення якості очищення стічних вод по фосфатам [186].

При проведенні очищення води магнітно-реагентним способом актуальним є впровадження магнітних апаратів, які забезпечують високу ефективність процесу очищення при великих швидкостях потоку. При використанні даного методу фосфати зв'язуються реагентом у нерозчинні сполуки, після чого вводиться магнітний матеріал і під впливом магнітного поля виділяється фосфатовмісний осад. Даний метод дозволяє підвищити ефективність видалення фосфору на 20 – 25 % [187].

Для вирішення проблем якості води пропонується використовувати електрокоагуляцію (ЕК) [188, 189]. Результати показали відмінне усунення фосфору (72,7 – 100 %) при періодичних та безперервних режимах роботи. Проте ефективність видалення фосфору в безперервному режимі експлуатації ЕК була кращою, ніж в періодичному режимі. Швидкість і ефективність процесу сильно залежать від експлуатаційних параметрів, включаючи провідність стічних вод, початкову концентрацію фосфору, щільність струму та час електролізу.

У роботі [190] обговорюються два можливих способи інтенсифікації ЕК води, що містить фосфати. Перша полягає в контролі хімічного складу води шляхом постійного регулювання рН. Другий аспект зосереджується на режимах з'єднання електродів. Експерименти проводились в невеликому періодич-

ному реакторі, що містить воду з концентрацією фосфатів 100 мг/дм^3 , використовуючи електроди з алюмінію. Встановлено, що кінетика обробки прискорюється шляхом постійного регулювання рН, а монополярний режим паралельного з'єднання є найбільш економічним, тоді як біполярний спосіб з'єднання сприяє більш високій кінетичній швидкості очистки.

Сучасні способи видалення та відновлення фосфору, які використовуються на очисних спорудах, мають ряд істотних недоліків. Це спричиняє різні екологічні проблеми, а також обмежує переробку фосфору в теперішніх системах очистки [191]. Основна увага в даний час приділяється процесам, які здатні одночасно видалити із стічних вод і фосфор, і азот. З урахуванням екологічних факторів таким методом є біологічний метод видалення азоту і фосфору. Суть методу полягає в тому, що на стадії біологічного очищення стічні води проходять послідовно три зони: анаеробну, безкисневу і аеробну [192].

Принцип біовидалення фосфору ґрунтується на життєдіяльності мікроорганізмів *Acinebacter*, які присутні в активному мулі у невеликій кількості і здатні акумулювати фосфор. В якості носія бактерій *Acinetobacter junii* пропонується використовувати септоліт [193]. В анаеробній зоні поліфосфати розпадаються, вивільняючи енергію з поліфосфатних зв'язків аналогічних АТФ. Ця енергія використовується для споживання кислот та накопичення запасного матеріалу. В аеробній зоні запасений матеріал окислюється з утворенням нових клітин. При цьому фосфати видаляються зі стічної води при переході неорганічних фосфатів в енергетичні поліфосфати, які накопичуються у клітинах бактерій. Цикл повторюється поки після аеробної зони акумульовані фосфати не будуть виведені з надлишковою біомасою [192].

У роботі [194] розглядається метод локального доочищення господарсько-побутових стічних вод, використовуючи метод біосорбції з використанням активованого вугілля з активним мулом.

Для дослідження впливу співвідношення C:N:P на біологічну дефосфатацію, включаючи денітрифікуючу дефосфатацію та процес денітрифікації, використовували секвенсорний пакетний біоплівковий реактор (СПБР). В яко-

сті зовнішнього джерела вуглецю пропонується використання оцтової або лимонної кислоти. Найвищі показники вивільнення фосфатів та фосфорити зафіксували при співвідношенні C:N:P 140:70:7. Найвищий показник денітрифікації був досягнутий при співвідношенні C:N:P 140:35:7. Структура біоплівки сприяла анаеробно-аеробним, а також аноксично-анаеробним і абсолютно анаеробним умовам в СПБР. Ці гетерогенні умови в присутності нітратів можуть бути важливим фактором, що визначає популяризацію розвитку денітрифікуючого поліфосфату, що накопичує організм [195, 196].

До природних методів біологічного очищення відносять ґрунтові методи очищення стічних вод та їх очищення в біологічних ставках [197]. До недоліків зазначених споруд слід віднести низьку окислювальну здатність, сезонність роботи та потреба у великих територіях. В умовах рибогосподарських ставків процеси біологічної мінералізації та трансформації органічних забруднень здійснюються через трофічні зв'язки бактеріального, рослинного і тваринного біоценозу вод відкритих водойм [198, 199].

Одночасне видалення нітратів, фосфатів та ХПК досліджували в фотобіореакторах, що містять водорості та бактерії [200]. Реактори працювали у напівперіодичному режимі в два етапи: (1) з 33 % переробкою біомаси та (2) без переробки біомаси. На обох етапах понад 90 % N та P, й 80 % ХСК були видалені. Відмічено трохи швидше зростання біомаси в реакторах, що працюють без переробки біомаси.

Адсорбція є одним з перспективних підходів щодо видалення фосфатів. Цей метод може служити доповненням до біологічної очистки води від фосфатів, коли біологічні показники погіршуються від зміни умов експлуатації.

Для зниження концентрації фосфатів у стічних водах у якості сорбентів пропонується використовувати силікагель, горіхову шкаралупу, активоване вугілля, деревне вугілля, верховий торф, кокс [201], аморфний фосфат цирконію (ZrP), аніонообмінну смолу D201 та діоксид цирконію (ZrO₂) [202]. Найкращими сорбентами були верховий торф, деревне та активоване вугілля. Їхня ефективність очищення від фосфатів при дозі сорбенту 10 г/дм³ через 3 годи-

ни контакту сорбенту зі стічною водою досягла 95,45 %, 79,54 % та 90,91 % відповідно.

Авторами [203] досліджувалась адсорбція фосфатів на залізі (GFH, Bayoxide і FeOOH), на подвійному гідроксиді чавуну-марганцю (AquAsZero), а також на іонообмінній смолі Purolite A200EMBCL для доочистки стоків після біологічних очисних споруд. Найбільш ефективним виявився AquAsZero, що мав адсорбційну ємність по PO_4^{3-} 33,6 мг/год при рівноважній концентрації фосфатів 3 мг/дм³. Процес регенерації розчином NaOH в діапазоні pH 12,6 – 13 призвів до ефективної (> 80 %) десорбції фосфату. Згодом фосфат виділявся з лужного регенераційного розчину у вигляді гідроксоапатиту, шляхом осадження еквівалентною кількістю кальцію.

Для розділення фосфатів та сульфатів пропонується використовувати гібридний аніоніт HAIХ, який складається з аніонообмінних смол і гідратованого оксиду заліза [204]. HAIХ по суті є полімерним аніонітом, всередині якого були розсіяні наночастинки оксиду заліза. HAIХ вибірково видаляє фосфат на тлі набагато більш високих концентрацій конкуруючих сульфатних, хлоридних і бікарбонатних аніонів в наслідок комбінованої кислотно-лужної взаємодії. Оптимальним для процесу є значення pH 7,5.

Магnezит має потенціал як недорогий та доступний адсорбент для видалення фосфатів із стічних вод [205]. Ефективність видалення фосфату при адсорбції виявилася більше 99 %, а ємність магнезиту становила 20 мг/г.

Для вилучення фосфат-іонів з водних розчинів запропоновано для використання гідратовані оксиди титану, заліза, магнію, алюмінію та інші [206]. Перспективними матеріалами для вилучення фосфатів з водних розчинів є змішані гідроксиди на основі $\text{Al}(\text{OH})_3$, які містять $\text{La}(\text{OH})_3$ і $\text{Ce}(\text{OH})_4$ у співвідношенні 4:1, маючи максимальну сорбційну ємність ~ 5,7 ммоль/г в кислому і 6,75 ммоль/г в лужному середовищі [207].

Технологія адсорбції фосфату з розбавленого розчину важлива в галузі водопостачання та очищення стічних вод. Сорбцію фосфатів з слабо концентрованих розчинів NaH_2PO_4 проводили з використанням адсорбентів, таких як

шерметнітовий тип гідроксиду заліза (Sch-1), гідроксид трьохвалентного заліза, нашарований подвійний гідроксид типу Mg-Al (MgAl-1), активований оксид магнію (aMgO), подвійний гідроксид типу Fe-Al (FeAl-2), $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{OH})_3$ [208], осад Fe (III) [209], подвійний оксид Fe-Mn (співвідношення Fe/Mn = 6:1) [210] та аморфний оксид цирконію (am-ZrO₂) [211]. Всі сорбенти показали ємність по фосфату вище 20 мг/г. Результати показують, що присутність хлоридів, сульфатів, а також карбонатів не мала істотного впливу на видалення фосфатів. Видалення фосфату в основному досягалося за рахунок заміщення поверхневих гідроксильних груп на фосфатні, з утворенням комплексів на межі поверхні вода-оксид. Крім того, адсорбовані фосфатні іони можна ефективно десорбувати розведеними розчинами NaOH.

Доменні шлаки (BFS), шлаки із сталевого печі (SFS) [212, 213], шлаки з електродугової печі (EAF) і шлаки кисневої печі (BOF) [214, 215] можуть бути ефективним адсорбентами для видалення фосфату з стічних вод. Результати показують, що шлаки видаляють фосфат майже на 100 %. При лужному рН видалення фосфору відбувалося, в основному, за рахунок осадження гідроксоапатиту та за рахунок слабкої адсорбції. При нейтральному та кислотному рН, видалення фосфору досягалося за допомогою хімічної адсорбції на залізі, що міститься в мінералах шлаку. При рН 2,93 і 6,93 фосфат десорбувати приблизно на 36 – 43 % і 9 – 11 % відповідно. Ці результати показують, що шлак погано піддається регенерації.

В роботі [216] вивчено вплив сульфатів на видалення високих концентрацій фосфатів кальцитом. Значення рН є важливим фактором у процесі очищення. У кислому розчині ефективність видалення фосфатів була більшою при низькій концентрації сульфату, але інгібувалася високою концентрацією сульфату, який конкурує з фосфатоутворюючим сульфатом кальцію. Сульфат кальцію в підсумку перетворюється в гідроксиапатит, який, як і доломіт, теж можна використовувати в якості адсорбенту для видалення фосфатів [217]. У лужних середовищах видалення фосфатів збільшувалося зі збільшенням кон-

центрації сульфату, що пояснюється збільшенням розчинності кальциту в присутності сульфату.

В якості сорбенту пропонується використовувати активоване вугілля (AB), композит з активованого вугілля та наночастинок кремнезему, каолін та оливкову макуху для видалення фосфатів. Отримані результати показали, що додавання наночастинок кремнезему до активованого вугілля підвищило ефективність видалення фосфатів до 98 %, тоді як каолін і оливковий жмих призводили до зниження ефективності вилучення [218].

При розробці ефективних адсорбентів для видалення фосфатів з водних розчинів використовуються морденіт, червона глина, залишки відходів глиноземного заводу, кремнезем і порошкоподібні мармурові відходи (ПВМ). Результати показали, що при використанні модерніту ефективність сорбції досягає 77,56 % [219]. Червона глина, оброблена соляною кислотою показує високу адсорбційну здатність, яка знижується зі збільшенням рН. Однак сорбція поліпшується на 25 % при температурі 30 – 40 °C [220]. При вихідній концентрації фосфатів 100 мг/дм³ ефективність їх видалення за допомогою ПВМ становить близько 90 % при дозі адсорбенту 12 г/дм³ [221, 222]. Легований різними оксидами металів (Zr, Ti, Fe і Al) кремнезем має практично 100 %-ву ефективність видалення фосфатів з води [223].

Часто в якості природних сорбентів використовуються цеоліти, глини та їх модифікації. Значне збільшення сорбційної ємності цеоліту по фосфатам спостерігалось при взаємодії цеоліту з кислими стічними водами, що пояснюється утворенням нових активних центрів цеоліту в результаті деалюмування його поверхні [224]. Синтезовані з летючої золи цеоліти й насичені Al^+ та Fe^{3+} показали майже повне видалення фосфату незалежно від рН та основних електrolітів морської води, що пояснюється утворенням внутрішньосферних комплексів [225]. Ступінь вилучення аміаку та фосфатів модифікованим NaCl кліноптилолітом сягає 96,46 %, а швидкість видалення фосфату композитним з LaCl_3 кліноптилолітом сягає 86,26 % [226].

Модифікований неорганічний бентоніт, отриманий введенням іонів заліза в міжшаровий простір бентоніту, поглинає фосфати на 350 % краще (11,15 мг/г) у порівнянні із звичайним бентонітом (4,12 мг/г). Поглинаюча здатність модифікованої лантаном глини становить 11,6 мг/г [227, 228].

В роботі [229] для ефективного видалення фосфатів пропонується використовувати однорідний шар нанорозмірних частинок магнетиту (< 4 нм), синтезований шляхом просочення гранульованого активованого вугілля хлористим залізом. Максимальна адсорбційна здатність магнетиту становить 435 мг/г (що відповідає 1,1 моль PO_4^{3-} /моль Fe_3O_4).

З анаеробно переварених хвостів цукрових буряків був отриманий біочіп, який досліджувався на здатність видаляти фосфати з водних розчинів [230]. Колоїдні і нанорозмірні частинки MgO є основними адсорбентами на поверхні біочіпу. Біочіп може бути використаний для видалення фосфату з води або для зменшення фосфатного вилуговування з удобрених ґрунтів. В подальшому насичений фосфатами біочіп можна використовувати як добрива з повільним вивільненням поживних речовин для підвищення родючості ґрунту і секвестрації вуглецю.

Висновки до розділу 1

1. В результаті аналізу наукових публікацій та патентів за останні роки було проаналізовано основні методи очищення природних та стічних вод від біогенних елементів з метою створення ефективних та маловідходних технологій отримання екологічно-безпечної води.

2. Основними джерелами забруднення природних водойм сполуками азоту та фосфору є недостатньо очищені стічні води промислових та комунальних підприємств, тваринницьких комплексів та дренажні води сільського господарства.

3. Найбільш поширеними та недорогими методами вилучення сполук азоту є метод біологічного розкладу та адсорбція. Ефективність видалення амонію та нітратів біологічними методами може сягати 90 %, але ці процеси

потребують великої кількості часу та різних умов роботи, що суперечать одна одній. Адсорбція являє собою прийнятну альтернативу біологічним методам й дозволяє видалити до 97 % амонію та нітратів. Але постає питання переробки утворених регенераційних розчинів та використаних сорбентів.

4. Декілька досліджень описують спроби електрохімічного видалення амонію, що забезпечують ефективність видалення 65 %, але дані методи ще маловивчені. Каталітичне відновлення нітратів є також досить ефективним, але спричинює вторинне забруднення води каталізаторами.

5. До основних методів видалення фосфатів відносяться хімічне осадження, сорбція та біологічна деструкція. Реагентний метод показує ефективність видалення фосфатів на рівні 90 %. Але, недоліком даного методу є складність дозування реагентів, утилізація утворених осадів та вторинне забруднення води. Сорбція на природних сорбентах може забезпечити видалення 97 % фосфатів, але не до кінця вирішеною залишається проблема регенерації та повторного використання сорбентів, або їх утилізація.

6. В цілому на сьогоднішній день для очищення стічних вод від біогенних елементів використовують реагентні, біологічні та сорбційні методи. В основному це стосується видалення лише окремих компонентів, що ускладнює процес очистки та підготовки води. Отже, для економічно ефективної та швидкої очистки води необхідно створити комплексні технології водоочищення, що забезпечить отримання якісної води та продуктів, які можуть в подальшому використовуватися повторно, або в якості добрив.

Для вирішення проблеми ефективного та маловідходного вилучення з води біогенних сполук така програма досліджень:

- встановити умови, які необхідні для інтенсифікації біологічних процесів вилучення сполук азоту із води;
- дослідити та порівняти ефективність вилучення іонів амонію на цеоліті та катіонітах різної сили в залежності від складу розчину і концентраційного фактору;

- визначити тип та форму аніоніту, спроможного до ефективного та одночасного вилучення фосфатів і нітратів із води, а також перевірити вплив заважаючих іонів на процеси сорбції;
- вивчити процеси регенерації іонітів та означити умови, за яких можливе отримання корисних продуктів із регенераційних розчинів;
- опрацювати та сформулювати основні закономірності процесів електрохімічного окислення амонію та електрокоагуляції фосфатів;
- запропонувати та описати технологічні схеми очистки води від біогенних елементів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти досліджень

2.1.1 Водні середовища

Для дослідження процесів біологічних, іонообмінних та електрохімічних методів очищення води використовували водопровідну та артезіанську воду м. Києва, характеристики яких наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристика природних вод

Показник \ Джерело	Водопровідна вода, м. Київ	Артезіанська вода, м. Київ
Жорсткість, мг-екв/дм ³	2,5 – 5,5	4,4
Концентрація іонів каль- цію, мг-екв/дм ³	1,96 – 4,4	2,3
Концентрація іонів маг- нію, мг-екв/дм ³	0,54 – 1,1	2,1
Лужність, мг-екв/дм ³	2 – 4,7	3,5
Сульфати, мг/дм ³	15 – 40	12
Хлориди, мг/дм ³	10,0 – 30,0	125,5
Нітрати, мг/дм ³	42,0	221,2
рН, од.	6,3 – 7,9	8,5
Мінералізація, мг/дм ³	250 – 320	367,0

Також в роботі використовувались різні за складом модельні розчини, характеристики яких приведені нижче в описі досліджень.

2.1.2 Реагенти та матеріали

При застосуванні іонообмінних методів очистки води використовувались сильнокислотний катіоніт КУ-2-8, слабокислотний катіоніт DOWEX MAC-3, високоосновний аніоніт АВ-17-8 та низькоосновний аніоніт DOWEX MARATHON (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Фізико-хімічні властивості аніонітів

Характеристика	КУ-2-8	DOWEX MAC-3	AB-17-8	DOWEX MARATHON WBA
Іонна форма	Na ⁺	H ⁺	Cl ⁻	OH ⁻
Активна група	Сильнокислотний, гелевий, полістирольний	Слабокислотний, макропористий, поліакрилатний	Високоосновний, гелевий, стирольний з 8 % дивінілбензолу	Низькоосновний, гелевий, макропористий, стирол-дивінілбензолний
Динамічна обмінна ємність, г-екв/дм ³	1,6	3,3	0,7	1,0
Повна статична обмінна ємність, г-екв/дм ³	1,8 – 2,0	3,8 – 4,5	1,15	1,3
Масова доля вологи, %	43 – 48	45 – 50	35 – 50	50 – 60
Розмір зерен, мм	0,4 – 1,25	0,4 – 1,25	0,315 – 1,25	0,4 – 1,15
Ефективний розмір зерен, мм	0,4 – 0,55	0,41 – 0,54	0,4 – 0,6	0,48 – 0,58
Вміст робочої фракції, %	96	97	95	95
Коефіцієнт однорідності	1,4 – 1,7	1,4 – 1,8	1,8	1,1
Насипна маса, г/дм ³	780 – 880	740 – 800	670 – 730	620- 650
Осмотична стабільність, %	95	99	92,5	96

При вивченні біологічних та сорбційних методів очистки води використовували керамзит, цеоліт та пінополістирол характеристики яких наведені в табл. 2.3.

В процесах електрохімічної переробки розчинів, що містять сполуки амонію у двокамерному електролізері використовували аніонообмінну мембрану МА-41 (табл. 2.4).

Таблиця 2.3 – Основні характеристики завантажень

Характеристика	Керамзит 300	Цеоліт ЦПС	Пінополістирол М-15
Зовнішній вигляд	Склоподібна пориста маса, із замкнутими порами сферичної форми	Щільна дрібнозерниста крихта	Пористі блоки прямокутної форми
Колір	Темно-коричневий	Зелений або світло-сірий	Білий
Розмір фракції, мм	20,0 – 40,0	1,0 – 2,5	15×15
Склад	Пухкі, щільні та кам'яноподібні легкоплавкі глини, бентонітові глини, метаморфізовані глинисті сланці, суглинки й аргіліти	Кліноптіллоніт монтморіллоніт калієвий польовий шпат	Полістирол, полімонохлорстирол, полідихлорстирол; в якості спінюючих матеріалів – пентан, ізопентан, петролейний ефір, дихлорметан
Обмінна ємність, min, г-екв/дм ³	-	2,5	-
Загальна катіонна ємність, мг-екв/100 г	-	87	-
Насипна щільність, г/см ³	0,25 – 0,6	1,9 – 1,2	-
Розмір пор, мм	< 1	$4 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-6}$	0,1 – 0,2

Таблиця 2.4 – Властивості гетерогенної іонообмінної мембрани МА-41

Показник	МА-41
Функціональна група	$-N^+(CH_3)_3$
Вміст іоніту, %	65
Міцність при розриві в набряклому стані, Па, не менше	1300
Відносне видовження при розриві, %, не менше	20
Зміна розмірів при набряканні, %:	
По довжині	8 ± 2
По товщині	30 ± 5
Вміст води, %, не більше	40 ± 5
Повна обмінна ємність, мг-екв/г по 0,1Н НСl (чи NaOH)	$2,0 \pm 0,3$
Електричний опір в 0,6Н NaCl, не більше:	
Поверхневий, Ом	20
Питомий, Ом×см	350
Число переносу в 0,01 – 0,2Н NaCl, частки, не менше	0,96
Іонна форма	Cl ⁻
Електропровідність в 0,1Н розчині NaCl (10^5 См/м)	2,3
Армована тканина	Капрон

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Біологічне очищення води від амонію

Дослідження біологічного видалення амонію проводилося у періодичних стаціонарних біореакторах об'ємом від 0,5 до 1,25 дм³. Проби на аналіз відбирались через перші 24 години, а в подальшому кожні 7 діб. В пробах визначали залишкову концентрацію іонів амонію [231], показники рН, температуру, лужність [232] та концентрацію нітрат-іонів [233].

Дослідження впливу температури на швидкість процесу елімінації іонів амонію проводили в інтервалі температур від 13 до 32 °С. Накопичувальні культури бактерій-нітрифікаторів та денітрифікаторів отримували у селективних середовищах Виноградського та Гільтая [234]. Визначення відносної чисельності аеробних та анаеробних мікроорганізмів в різних зонах реакторів проводили методом граничних розведень.

На першому етапі у двох однакових ємностях було створено різні поживні середовища, щоб проаналізувати їх придатність для утворення та розвитку мікроорганізмів, що будуть поглинати сполуки амонію з розчину із початковою концентрацією по амонію 637,5 мг/дм³. Інокуляційний матеріал отримували з ґрунтової суспензії, активного мулу та гіполімніотичної зони озера. Дослідження проводилось впродовж 21 дня при сприятливому для розвитку мікроорганізмів температурному режимі – 27 – 31 °С.

Порівняння різних типів завантаження реакторів на яких може закріпитися біоплівка проводили при використанні кремнезему, глини, керамзиту та пінополістиролу. В реакторах об'ємом 1 дм³ створили різні умови, використовуючи річковий мул та носії різної форми та щільності. У всі реактори вносились 0,3 дм³ артезіанської води з концентрацією амонію в ній 15 мг/дм³, 0,16 дм³ річкової води з мулом й сам мул (m = 60 г).

Перший реактор був контрольним. Другий та третій реактор заповнювався 185 г керамзиту, а четвертий та п'ятий реактори були заповнені пінополіс-

тирольними блоками. На рівні з мулом у другий реактор додали 150 г глини, а у третій та п'ятий реактор внесли 100 г ґрунту.

Дослідження проводили з повтором у три цикли з поступовим збільшенням початкової концетрації амонію від 15 мг/дм³ до 21,75 – 23,5 мг/дм³ у другому циклі, та 42 – 48 мг/дм³ у третьому циклі.

Результати досліджень опубліковано в роботах [3, 11].

2.2.2 Іонообмінні методи очищення води

2.2.2.1 Дослідження іонообмінного вилучення амонію з води

В процесах іонообмінного очищення води від іонів амонію використовували сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в Na⁺-формі та H⁺-формі. В кислу форму катіоніт переводили 1 %-м розчином соляної кислоти, а в сольову – 1 %-м розчином хлориду натрію. Процес сорбції амонію проводили при фільтруванні модельних розчинів, які містять 110 та 1825 мг/дм³ (Na⁺-форма), 543 та 1325 мг/дм³ (H⁺-форма) через шар катіоніту КУ-2-8 об'ємом 20 см³, який знаходився в колонці діаметром 20 мм. Витрата розчинів при сорбції складала 10 – 12 см³/хв. В пробах об'ємом 100 – 200 см³ визначали залишкову концентрацію амонію [231], рН, лужність або кислотність [232].

Дослідження впливу іонів кальцію на ефективність сорбції амонію проводили на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 в Na⁺-формі та H⁺-формі, а також на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 в H⁺-формі. При сорбції використовували модельні розчини, що містять 23 мг-екв/дм³ амонію та кальцію для DOWEX MAC-3 в H⁺-формі, 30 мг-екв/дм³ амонію та кальцію для КУ-2-8 в H⁺ та Na⁺-формі, а також 30 мг-екв/дм³ амонію та 90 мг-екв/дм³ кальцію для КУ-2-8 в H⁺-формі. Розчини пропускали через шар катіоніту об'ємом 20 см³, що знаходився в колонці діаметром 20 мм. Витрата розчинів при сорбції складала 10 – 12 см³/хв. В пробах об'ємом 100 см³ визначали залишкову концентрацію амонію [231], кальцію [235], рН та лужність [232].

Регенерацію катіоніту КУ-2-8 в H^+ -форму проводили 6 – 11 % розчинами HCl , 5 % розчинами H_2SO_4 , HNO_3 та H_3PO_4 , а для переведення катіоніту в сольову форму виористовували 10 % розчин $NaCl$. Витрата розчинів при регенерації складала 1 – 2 $см^3/хв$. У відібраних пробах об'ємом 20 $см^3$ визначали концентрацію амонію [231], рН, лужність і кислотність [232].

Обмінну динамічну ємність іоніту до проскоку (ОДЄ, мг-екв/ $дм^3$) визначали за формулою:

$$ОДЄ = \frac{V_p(C_p - C_i)}{V_i}, \quad (2.1)$$

де C_p – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/ $дм^3$;

C_i – концентрація іонів в i -тій пробі після сорбції, мг-екв/ $дм^3$;

V_p – об'єм розчину, $см^3$;

V_i – об'єм іоніту, $см^3$;

Повну обмінну динамічну ємність (ПОДЄ, мг-екв/ $см^3$) іоніту визначали за формулою:

$$ПОДЄ = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{поч.} - C_i) \cdot V_n}{V_i} \quad (2.2)$$

де $C_{поч.}$ – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/ $дм^3$;

C_i – концентрація іонів в i -тій пробі після сорбції, мг-екв/ $дм^3$;

V_n – об'єм проби, $дм^3$;

V_i – об'єм іоніту, $см^3$;

n – кількість проб відібраних до вичерпання ємності іоніту.

Ступінь регенерації (Z , %) іоніту розраховували за формулою:

$$Z_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^d}{M_c} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

де M_i^d – маса десорбованих іонів в i -тій пробі регенераційного розчину, мг-екв;

M_c – маса сорбованих іонів, мг-екв.

Результати досліджень опубліковано в роботах [4, 6]. Спосіб попереднього пом'якшення води описаний у роботі [9].

2.2.2.2 Вивчення процесів видалення амонію на цеоліті

Кінетика сорбції амонію в статичних умовах вивчалась на цеолітах марки ЦПС. Для визначення впливу іонів жорсткості на процес сорбції використовували модельні розчини на дистильованій та водопровідній воді з концентраціями по амонію 5, 10 та 20 мг/дм³. Наважка цеоліту в 1 г заливалась розчином об'ємом 200 см³. В пробах аналізували залишковий вміст амонію [231], жорсткості [235] та рН.

Для вивчення стабільності аміаку та хлориду амонію у розчинах використовували розчини об'ємом 100 см³ з початковою концентрацією амонію 3 – 100 мг/дм³. Відбір проб по 15 см³ проводили через 24, 48, 72 та 168 годин, в яких вимірювали залишкову концентрацію амонію [231].

Дослідження ефективності видалення іонів амонію на цеоліті масою 1 г проводили при використанні модельних розчинів з концентраціями по амонію 40 – 3000 мг/дм³. В подальшому маса цеоліту була збільшена до 20 г, а початкову концентрацію амонію підвищили до 3700 та 22800 мг/дм³. Об'єм робочих розчинів становив 200 см³, а час контакту зростав від 4 до 144 годин. Регенерацію цеоліту проводили 12 % розчином NaNO₃. В пробах визначали концентрацію іонів амонію [231], а при регенерації також визначали залишковий вміст нітратів [233] при використанні іон-селективних електродів

Граничну ємність (Γ , мг/г) цеоліту визначали за формулою:

$$\Gamma = \frac{V_p(C_p - C_i)}{m_{\text{ц}}}, \quad (2.4)$$

де C_p – початкова концентрація іонів в розчині, мг/дм³;

C_i – концентрація іонів в i -тій пробі після сорбції, мг/дм³;

V_p – об'єм розчину, см³;

$m_{\text{ц}}$ – маса сорбенту, см³;

Ступінь регенерації цеоліту розраховували за формулою 2.3.

Результати досліджень опубліковано в роботі [6].

2.2.2.3 Дослідження процесів іонообмінного вилучення нітратів

Процеси іонообмінного вилучення нітратів проводили при використанні високоосновного аніоніту АВ-17-8 та низькоосновного аніоніту DOWEX MARATHON WBA. В процесі сорбції аніоніт АВ-17-8 використовували в Cl^- - та SO_4^{2-} -формі, а DOWEX MARATHON WBA в Cl^- -формі. Об'єм іонітів складав 20 см³. Для переведення іоніту в необхідну форму використовували 2 % розчини сульфату та хлориду натрію.

При сорбції на аніоніті АВ-17-8 використовували модельний розчин з концентрацією нітратів 3,55 мг-екв/дм³, а також для визначення впливу сульфатів та хлоридів використовували модельні розчини з концентрацією нітратів 1,77 – 8,06 мг-екв/дм³, сульфатів – 9,38 – 35,83 мг-екв/дм³ та хлоридів – 4,9 – 22,0 мг-екв/дм³. Для більш детального вивчення впливу хлоридів на ефективність сорбції нітратів використовували модельні розчини з концентраціями нітратів 500 – 1500 мг/дм³ та хлоридів 0 – 1000 мг/дм³.

При сорбції на аніоніті DOWEX MARATHON WBA використовували модельні розчини з концентрацією нітратів 200 – 873,5 мг/дм³, а для визначення впливу сульфатів та хлоридів використовували модельний розчин з концентрацією нітратів 250 мг/дм³, сульфатів – 38 мг/дм³ та хлоридів – 28 мг/дм³.

Регенерацію аніоніту АВ-17-8 в нітратній формі проводили 10 %-ми розчинами NaCl, Na₂SO₄, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, KCl, K₂CO₃, Na₂CO₃, 4 %-м розчином NaOH, розчином K₂CO₃ з концентрацією карбонатів 4,5 % та розчином KCl з концентрацією хлоридів 5,3 – 8,9 %. При регенерації АВ-17-8 в змішаній нітратно-сульфатній формі використовували 10 % розчини NH₄OH та NaCl, а також 1 Н розчини KOH та K₂CO₃.

Регенерацію аніоніту DOWEX MARATHON WBA проводили розчином K₂CO₃ з концентрацією карбонатів 4,5 – 6,0 %, розчином KCl з концентрацією хлоридів 5,3 %, розчином NH₄OH з концентрацією гідроксид іонів 10 %, розчином NH₄Cl з концентрацією хлоридів 6,7 % та розчином (NH₄)₂SO₄ з концентрацією сульфатів 7,2 %.

В подальшому лужні розчини, що утворюються після регенерації аніонітів можна використовувати для виробництва рідких добрив [236].

В процесі сорбції об'єм проб становив $100 - 1000 \text{ см}^3$ при витраті робочих розчинів $10 - 15 \text{ см}^3/\text{хв}$. В процесах регенерації витата регенераційних розчинів складала $1 - 5 \text{ см}^3/\text{хв}$, а об'єм проб був 20 см^3 . При вивченні процесів сорбції та регенерації визначали вміст нітратів [233], хлоридів [235], сульфатів, лужність [232] та pH середовища.

Обмінну динамічну ємність до проскоку та повну обмінну динамічну ємність, ступінь регенерації іоніту розраховували за формулами (2.1), (2.2) та (2.3).

Результати досліджень опубліковано в роботі [5].

2.2.2.4 Дослідження процесів іонообмінного вилучення фосфатів

Іонообмінне вилучення фосфатів з води проводили з використанням аніоніту АВ-17-8 та DOWEX MARATHON WBA. В процесі сорбції через аніоніт DOWEX MARATHON WBA в хлоридній формі пропускали модельний рочин з концентрацією фосфатів 90 мг/дм^3 . Під час вилучення фосфатів на аніоніті АВ-17-8 використовували модельні розчини, що містили фосфати в концентрації $92 - 97 \text{ мг/дм}^3$, суміш фосфатів та нітратів в концентраціях $95 - 97 \text{ мг/дм}^3$ та 200 мг/дм^3 відповідно, а також модельні розчини на водопровідній воді, що містили $83 - 105 \text{ мг/дм}^3$ фосфатів, $36,7 - 104 \text{ мг/дм}^3$ сульфатів та $12,07 - 28,4 \text{ мг/дм}^3$ хлоридів. Аніоніт використовувався в Cl^- та OH^- формі.

Регенерацію аніоніту АВ-17-8 проводили 10 та 15 %-ми розчинами хлористого натрію, 10 %-м розчином хлористого амонію, 7 %-м розчином гідроксиду калію, а також 6 %-ми розчинами соди та сульфату амонію.

Під час сорбції відбирали проби об'ємом $500 - 1000 \text{ см}^3$ при цьому витрата робочих розчинів становила $10 - 15 \text{ см}^3/\text{хв}$. В процесах регенерації витата регенераційних розчинів складала $1 - 5 \text{ см}^3/\text{хв}$, а об'єм проб був 20 см^3 . При вивченні процесів сорбції визначали вміст фосфатів [237], нітратів [233], хло-

ридів [235], сульфатів, лужність [232] та рН середовища. При регенерації іоніту розчинами солей хлору та сульфатів контролювали вміст фосфатів, хлоридів або сульфатів, а при регенерації аніоніту гідроксидом та содою контролювали лужність розчину, рН та концентрацію фосфатів.

Обмінну динамічну ємність до проскоку (ОДЄ), повну обмінну динамічну ємність (ПОДЄ) та ступінь регенерації (Z) іоніту розраховували за формулами (2.1), (2.2) та (2.3).

Результати досліджень опубліковано в роботах [1, 10].

2.2.3 Вивчення процесів реагентного очищення води від фосфатів

Процеси реагентного висадження фосфатів з води проводили при використанні хлоридів магнію та заліза, а також сульфату алюмінію.

При використанні хлориду магнію фосфати висаджувались у вигляді струвіту – магній амоній фосфату (МАФ). В процесі осадження використовувались модельні розчини з концентрацією фосфатів $10 - 30 \text{ г/дм}^3$, вмістом хлориду амонію $50 - 80 \text{ г/дм}^3$ та рН $8 - 10$. Витрата хлориду магнію становила $210,6 - 252,7 \text{ мг-екв/дм}^3$.

В процесах осадження фосфатів сульфатом алюмінію та хлоридом заліза утворювались нерозчинні сполуки фосфатів з іонами металів. В процесі дослідження використовувались модельні розчини з концентрацією фосфатів 100 мг/дм^3 та рН 9 . Витрата реагентів становила $3,159 - 6,316 \text{ мг-екв/дм}^3$.

Дослідження проводилось в пробах об'ємом по 100 см^3 , в які при перемішуванні вносили реагенти та залишали на 4 години для повного висадження осаду. Після цього осад відділяли на паперовому фільтрі «синя стрічка», а у фільтраті визначали залишковий вміст фосфатів [237], магнію [235], алюмінію [238], заліза [232] та рН розчину за стандартними методиками.

Ефективність очищення води (E, %) розраховували за формулою:

$$E = \left(\frac{C_{\text{п}} - C_{\text{і}}}{C_{\text{п}}} \right) \cdot 100 \%, \quad (2.5)$$

де $C_{\text{п}}$ – початкова концентрація речовини в розчині,

C_{i} – концентрація речовини у i -тій пробі.

Результати досліджень опубліковано в роботі [1, 8].

2.2.4 Електрохімічні методи очистити води

При проведенні електролізу застосовували одно- та двокамерні електролізери (рис. 2.1, 2.2).

Вихід за струмом (%) розраховували як відношення реальної кількості речовини, перенесеної при електролізі, до теоретичної кількості речовини, розрахованої за законом Фарадея:

$$B = \frac{q_p}{q_T} \cdot 100 = \frac{m_{\phi}}{m_T} \cdot 100, \quad (2.6)$$

де q_p – кількість електрики, яка реально витрачена на перенесення грам-еквіваленту речовини;

q_T – теоретично розрахована кількість електрики, яка необхідна для перенесення грам-еквіваленту речовини;

m_{ϕ} – кількість фактично перенесеної речовини, г-екв;

m_T – теоретично визначена кількість перенесеної речовини, г-екв.

Фактичну кількість перенесеної речовини (г) розраховували за формулою:

$$m_{\phi} = V_p(C_{\text{п}} - C_{\text{i}}), \quad (2.7)$$

де $C_{\text{п}}$ – початкова концентрація іонів в розчині, г/дм³;

C_{i} – концентрація іонів в i -тій пробі, г/дм³;

V_p – об'єм розчину, дм³;

Теоретичну кількість перенесеної речовини (г) визначали за формулою:

$$m_T = K_E \cdot I \cdot t, \quad (2.8)$$

де K_E – електрохімічний коефіцієнт ($K_E = M_e \cdot 0,03731$ [г-екв/(А·год)]);

M_e – еквівалентна маса перенесеної речовини ($M_e = M/z$), г-екв;

M – молярна маса перенесеної речовини (г/моль);

z – валентне число іонів речовини, що пройшло в реакції;

I – сила струму, А;

t – час, год.

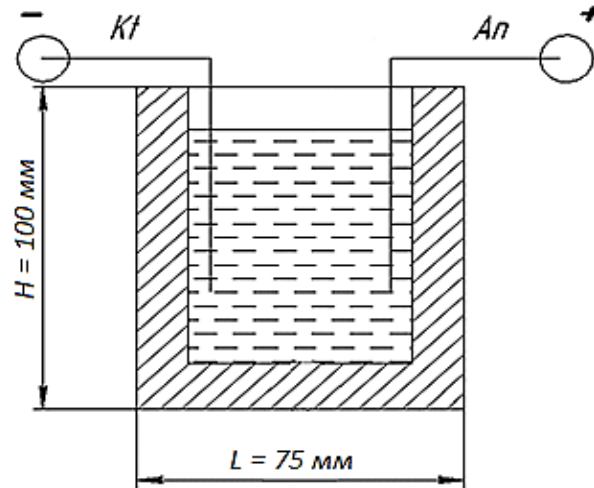


Рисунок 2.1 – Однокамерний електролізер: K_t – катод із легованої сталі 12X18H10T; A_n – анод (Ti з покриттям оксидом рутенію; сталь 20; АД-0); $S_a = S_k = 0,18 - 0,24$ дм², $J = 0,45 - 1,67$ А/дм²

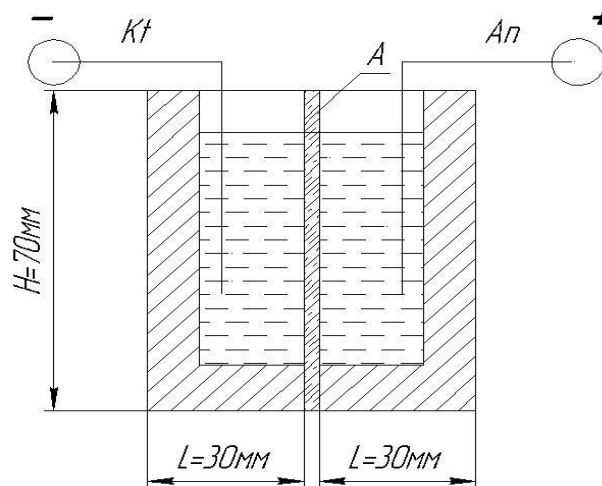


Рисунок 2.2 – Двокамерний електролізер: K_t – катод із легованої сталі 12X18H10T; A_n – титановий анод покритий оксидом рутенію; А – аніонообмінна мембрана МА-41, $S_a = S_k = 0,12$ дм², $J = 0,86 - 1,72$ А/дм²

Питому електропровідність ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) у електролізері розраховували за формулою:

$$\chi = \frac{L \cdot I}{U \cdot S}, \quad (2.9)$$

де L – відстань між електродами, м^2 ;

I – сила струму, А ;

U – напруга, Вт ;

S – площа електроду, м^2 .

Витрату електроенергії ($\text{кВт} \cdot \text{год} / \text{г-екв}$) розраховували за формулою:

$$\Pi_e = \frac{I \cdot \tau \cdot U \cdot M_e}{\Delta C \cdot V_p}, \quad (2.10)$$

де τ – час, год ;

I – сила струму, А ;

U – напруга, Вт ;

M_e – еквівалентна маса речовини, г-екв ;

ΔC – різниця початкової та рівноважної концентрацій, г/дм^3 ;

V_p – об'єм розчину, дм^3 .

2.2.4.1 Дослідження процесів електрохімічної переробки розчинів амонію у двокамерному електролізері

Процес електрохімічного окислення амонію проводили у модельних розчинах хлориду амонію з концентрацією по амонію $10 - 50 \text{ мг/дм}^3$ та по хлоридам $60 - 135 \text{ мг/дм}^3$. Для визначення впливу сульфатів на швидкість окислення амонію використовували суміш розчинів хлориду амонію, хлориду та сульфату натрію з концентрацією по амонію $5 - 100 \text{ мг/дм}^3$, по хлоридам – $49 - 209 \text{ мг/дм}^3$ та по сульфатам – $16 - 300 \text{ мг/дм}^3$.

В процесі електролізу сульфату амонію використовувались модельні розчини на водопровідній та дистильованій воді з концентрацією амонію в них $10 - 90 \text{ мг/дм}^3$ та по сульфатам $26,7 - 320 \text{ мг/дм}^3$.

Електрохімічна переробка розчинів аміаку досліджувалась при використанні модельних розчинів на водопровідній воді з концентрацією амонію $5 - 50 \text{ мг/дм}^3$, у присутності хлоридів у аноліті в концентрації $17 - 100 \text{ мг/дм}^3$ та сульфатів у концентраті $30 - 120 \text{ мг/дм}^3$.

Процеси електролізу проводили у двокамерному електролізері з аніонною мембраною МА-41 (рис. 2.2). Пластина із легированої сталі 12Х18Н10Т була використана в якості катоду, тоді як анодом послужила титанова пластина, що покрита оксидом рутенію. Площа електродів становила $S_K = S_A = 12 \text{ см}^2$, а сила струму була на рівні 0,1 та 0,2 А.

Робочий розчин поміщали в анодну камеру, а в катодній камері знаходився $0,05 - 0,2 \text{ Н}$ розчин NaOH. В деяких дослідженнях в катодну камеру додатково вносили 100 мг/дм^3 сульфатів або 30 мг/дм^3 хлоридів. Проби відбирали з аноліту через певні проміжки часу. Загалом час електролізу становив $40 - 270 \text{ хв}$. В пробах визначали залишкову концентрацію амонію [231], хлоридів [235], нітратів [233], активного хлору [232] та рН.

Основні параметри електролізу розраховували за формулами (2.6) – (2.10). Результати досліджень опубліковано в роботі [2, 7].

2.2.4.2 Електрохімічна переробка розчинів хлориду та сульфату амонію в однокамерному електролізері

Процеси здійснювали в однокамерному електролізері (рис 2.1) з використанням модельних розчинів хлориду та сульфату амонію з початковою концентрацією амонію в них 100 мг/дм^3 . Катодом служила пластина з легированої сталі 12Х18Н10Т, а в якості аноду використовували титановий електрод вкритий оксидом рутенію. Площа електродів становила 18 см^2 . Сила струму була 0,2 та 0,3 А. Час електролізу становив 180 хв.

Через однакові проміжки часу в робочому розчині визначали залишковий вміст амонію [231], лужність [232] та рН.

Основні параметри процесу розраховували за формулами (2.6) – (2.10). Результати досліджень опубліковано в роботі [2, 7].

2.2.4.3 Дослідження процесів видалення фосфатів із води за допомогою електрокоагуляції

При вивченні процесів видалення фосфатів за допомогою електрокоагуляції використовували модельні розчини ортофосфорної кислоти, орто- та дигідрофосфату натрію з вмістом фосфатів 100 мг/дм^3 . Процес електролізу проводився 75 – 150 хв у однокамерному електролізері (рис 2.1).

В якості катоду було використано леговану сталь 12Х18Н10Т. В якості аноду використовували пластини зі сталі (сталь 20) та алюмінію (АД-0). Площа сталюого електроду становила $21,5 \text{ см}^2$ та алюмінієвого – 24 см^2 . Сила струму в становила 0,1 та 0,3 А.

Через певні проміжки часу в розчинах визначали залишкову концентрацію фосфатів [237] та рН. У випадку використання сталюого аноду в робочому розчині також визначали загальну концентрацію заліза [232]

Основні параметри розраховувались за формулами (2.5) – (2.10). Результати досліджень опубліковано в роботі [8].

2.3 Методики контролю процесів очистки води та переробки рідких відходів

В роботі були використані різні методики контролю концентрацій речовин. Так, визначення жорсткості проводили методом трилонометрії із індикатором еріохром чорний Т. Концентрацію кальцію контролювали методом тригонометрії із індикатором мурексид. Концентрацію магнію визначали за різницею між значеннями жорсткості та кальцію [235].

Лужність та кислотність визначали методом кислотно-основного титрування із індикатором метилоранж [232].

Концентрацію сульфатів визначали фотометричним методом з іонами барію [232]. Визначення концентрації нітратів проводили потенціометричним методом при використанні іон-селективного електроду АС017А [233].

Визначення концентрації хлорид-іонів проводили за допомогою аргентометричного методу Мора. Концентрацію активного хлору визначали йодометричним методом [232].

Визначення концентрації амонію проводили при використанні фотометричного методу з реактивом Несслера [231] та потенціометричним методом при використанні іон-селективного електрода на амоній [233].

Визначення концентрації фосфатів проводили при використанні фотометричного методу з хлоридом олова (II) в якості індикатору [237].

2.4 Прилади та обладнання, використані в роботі

Для визначення фізичних величин використовували наступне обладнання:

- Зміна рН середовища – універсальний іономір И-160МИ;
- Оптична густина розчинів – фотоелектроколориметр КФК-2;
- Концентрація нітратів – іон-селективний електрод АС017А;
- Сила струму – амперметр М330;
- Зміна напруги – вольтметр М330;
- Зваження речовини – ваги аналітичні електронні DHAUS PA 214С та ваги технічні Jadever JKH-1000

В якості джерела струму був використаний генератор постійного струму Б5-21.

2.5 Математична обробка експериментальних даних

Для проведення математичної обробки результатів досліджень використовували такі формули розрахунку[239]:

$$\text{– знаходили середнє арифметичне функції відгуку: } \bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i ; \quad (2.11)$$

$$\text{– знаходили одиничне відхилення: } \Delta X_i = X_i - \bar{X} ; \quad (2.12)$$

$$\text{– перевіряли відповідність отриманих відхилень умові } \sum \Delta X_i = 0;$$

$$\text{– вираховували квадрати відхилень } (\Delta X_i)^2;$$

$$\text{– розраховували середню квадратичну помилку: } S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n-1}} ; \quad (2.13)$$

- виявляли та виключали промахи;
- знаходили середньоквадратичну помилку середнього:

$$S_x = \frac{S_n}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum (\Delta X_i)^2}{n(n-1)}}; \quad (2.14)$$

- задавались значенням надійності $\alpha = 0,95$;
- знаходили з таблиць коефіцієнт Стьюдента $t_{\alpha,n}$ для заданих n та α ;
- знаходили похибку результатів вимірювання: $\Delta X = E_\alpha = t_{\alpha,n} S_x$; (2.15)

Результати обробки експериментальних даних методом варіаційної статистики представлені в додатку А.

Математичну обробку графічних даних проводили застосовуючи апроксимацію функції [239]. У додатку Б представлені результати математичної обробки кривих, побудованих на основі експериментальних даних.

Висновки до розділу 2

В розділі наведено характеристики розчинів та описано процеси в яких вони використовувались. Було представлено характеристики іонообмінних фільтрів, аніонної мембрани та різних типів завантажень, які були використані в роботі. В розділі також представлено обладнання та прилади за допомогою яких проводились дослідження. Наведено методику розрахунку основних параметрів сорбційного очищення води, електролізу розчинів амонію і фосфатів та математичної обробки.

РОЗДІЛ 3

ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ БІОЛОГІЧНИХ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ВИДАЛЕННЯ АМОНІЮ З ПРИРОДНИХ ТА СТІЧНИХ ВОД

Швидкий приріст населення планети та невпинна урбанізація стали причиною постійного розвитку промисловості та сільського господарства. Негативним результатом виробничої діяльності є чималі обсяги відходів та забруднених вод, що призводить до порушення рівноваги в екосистемах. Головною проблемою залишається забруднення поверхневих водойм та підземних вод, які виступають джерелами питної води. Надмірний вміст у природних водах поживних речовин – сполук азоту і фосфору, призводить до інтенсивної евтрофікації водойм. Це призводить до ряду проблем при водопідготовці для питного і промислового водопостачання з евтрофних водойм.

Важливим є вирішення питання вилучення з води біогенних елементів при проектуванні оборотних та замкнутих систем водокористування на підприємствах. Присутність біогенних сполук у воді, що циркулює в таких системах, є причиною біологічного обростання всієї каналізаційної мережі та розвитку корозійних процесів [39].

Необхідно відмітити, що проблема питної води нерозривно пов'язана з проблемою якісної очистки стічних вод. Загальною науковою проблемою є те, що всі методи для видалення біогенних сполук, які наразі використовуються при очистці, не забезпечують ефективну очистку та нормативну якість води.

Для вилучення сполук азоту з води використовують декілька поширених методів. Так, амонійний азот можна переводити в аміак та видувати повітрям, окислювати киснем, активним хлором або озоном з подальшим фільтруванням води через активоване вугілля. Нітрити та нітрати зазвичай відновлюють до вільного азоту або використовують електродіаліз. Також для видалення сполук азоту знаходять застосування ультрафільтрація та іонний обмін [240, 241]. Всі приведені методи потребують дорогих реагентів та оснащення, вони мало-

ефективні та проблематичні в експлуатації. Питання переробки регенераційних розчинів та концентратів є дуже складним через значні ресурсні витрати, а тому проблеми переробки таких відходів не вирішена. Отже, вивчення процесів та розробка технологій, які забезпечать ефективну та маловідходну очистку води від біогенних сполук мають неабияку актуальність.

3.1 Інтенсифікація біологічних процесів при вилученні іонів амонію з води

Відомо, що найпоширенішим та екологічно безпечним методом очищення води від сполук азоту вважається біологічний метод [242, 243]. Існуючі технологічні схеми біологічної очистки води від амонію включають нітрифікацію (окислення іонів амонію до нітрат-іонів) та денітрифікацію (відновлення нітрат-іонів до газоподібного азоту). Ці процеси мають різні вимоги відносно рН, присутності певних органічних сполук та вмісту кисню у воді, а тому протікають окремо. Але суттєвим недоліком такої схеми очистки є необхідність спорудження окремих (аеробних та анаеробних) біореакторів, додаткових відстійників після кожного ступеня очищення та додаткових насосних станцій, що призводить до високих енергозатрат.

Тому, на сьогодні перспективним напрямком є розробка комбінованої системи очиски води від сполук азоту. В таких схемах процеси нітрифікації та денітрифікації відбуваються в одній споруді (біореакторі) одночасно [39, 240, 243]. Створення такого універсального біореактора потребує попереднього визначення та вивчення параметрів процесу. Тому для цього було досліджено можливість інтенсифікації біологічних процесів для вилучення сполук азоту з води. Результати даного дослідження приведені нижче та опубліковані у роботах [3, 10].

Одним з найскладніших та найтриваліших етапів при розробці технологій, що ґрунтуються на біологічних методах очистки, є етап формування специфічної мікрофлори, здатної до максимально швидкого та глибокого вилучення забруднювачів з води. На першому етапі досліджень було вивчено доці-

льність вилучення окремих фізіологічних груп мікроорганізмів та їхніх асоціацій з різних середовищ та екологічних зон.

Для цього порівнювалась якість інокуляційного матеріалу, отриманого з ґрунтової суспензії, активного мулу, гіполімніотичної зони озера, а також асоціація мікроорганізмів, одержаних методом накопичувальної культури (рис. 3.1). Ефективність процесу визначалась виходячи зі швидкості зниження концентрації амонію при первинному завантаженні біореактора (без попередньої адаптації культур до високих концентрацій іонів амонію). Початкова концентрація амонію у модельному розчині складала 637,5 мг/дм³.

З графіку видно, що в порядку зниження ефективності вилучення сполук амонію з води інокуляти розміщуються в наступній послідовності: мікробний консорціум з гіполімніотичної зони озера > активний мул > ґрунтова мікрофлора > мікроорганізми, отримані методом культур накопичення нітри- та денітрифікаторів. Так, в окремих реакторах максимальне зниження концентрації іонів амонію за семидобовий період при використанні мікроорганізмів, виділених з глибинних шарів озера, досягало 67,5 мг/дм³.

На формування біоплівки суттєво впливає геометрія та структура поверхні, на якій відбувається її нарощування. Тому, на наступному етапі ми проводили порівняння різних типів завантаження реактора, серед яких були наступні: різні фракції кремнезему, глина, керамзит та пінополістирольне завантаження, а також комбінація даних матеріалів.

Як видно з представлених рисунків (рис. 3.2 – 3.4), найкращим типом завантаження біореактора виявилось поєднання глини з пінополістирольними блоками. Саме така комбінація призводила до найвищого ступеня вилучення іонів амонію з води за найбільш короткі терміни.

На тлі адаптації культур до нарощування концентрації іонів у воді (початковий вміст іонів NH_4^+ – 15 мг/дм³), вилучення останнього проходило більш швидкими темпами, але тенденція щодо розподілу ефективності роботи мікроценозу біореактора відносно певного типу завантаження не змінилася (рис. 3.2).

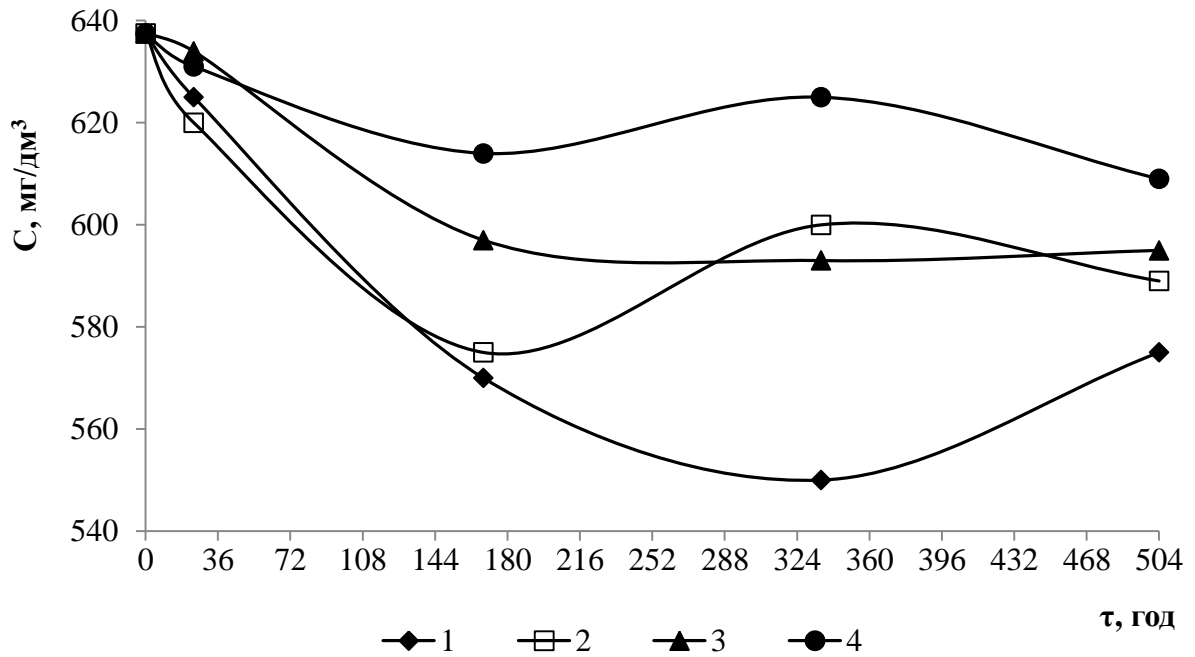


Рисунок 3.1 – Ефективність вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозами, отриманими з різних середовищ та екологічних зон: 1 – гіполімніотична зона озера; 2 – активний мул з очисних споруд; 3 – ґрунтова мікрофлора; 4 – мікроорганізми, отримані методом культур накопичення нітри- та денітрифікаторів

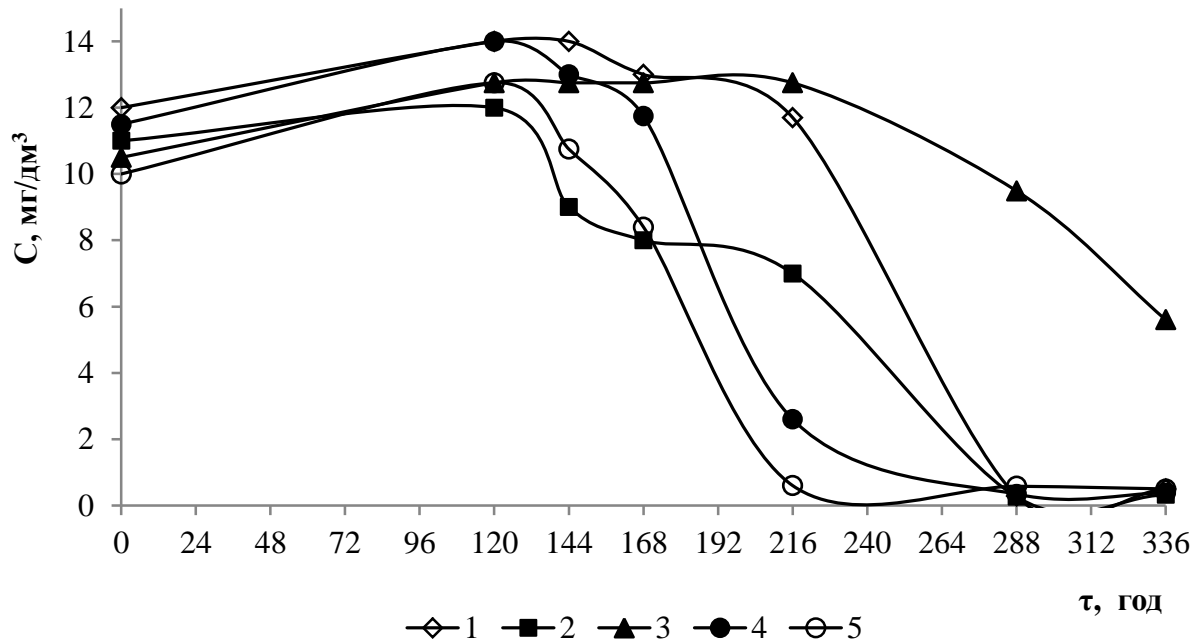


Рисунок 3.2 – Кінетика вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозом лімніону, іммобілізованим на різних типах завантаження: 1 – завантаження відсутнє; 2 – керамзитові гранули; 3 – керамзит + глина; 4 – пінополістирольні блоки; 5 – пінополістирол + глина при концентрації іонів NH_4^+ – 15 мг/дм³

Після проведення кореляційного аналізу пінополістирольні блоки були обрані в якості основного компонента завантаження біореактора аеробно-анаеробного типу для вилучення іонів амонію при початковому вмісті іонів NH_4^+ – 21,75 – 23,5 мг/дм³ (рис. 3.3).

Для підсилення очисного ефекту до реактору окрім пінополістиролу вводили додаткові компоненти (глину та керамзит в різних співвідношеннях), що дозволило розділити робочу зону на частини, які різнилися за низкою фізико-хімічних умов, основною з яких є концентрація кисню, а також надавали можливість клітинам мікроорганізмів імобілізуватись в оптимальному для себе оточенні (рис. 3.4).

В процесі адаптації мікроценозу біореактора (початковий вміст іонів NH_4^+ – 42 – 48 мг/дм³), нами також проводився контроль за співвідношенням в його робочій зоні основних фізіологічних груп мікроорганізмів: аеробних та анаеробних бактерій, мікроскопічних грибів та ін. (рис. 3.4).

В результаті 3-місячних спостережень за даним показником було виявлено зміни в динаміці мікробних популяцій, які супроводжували процеси підвищення ефективності вилучення амонію з води.

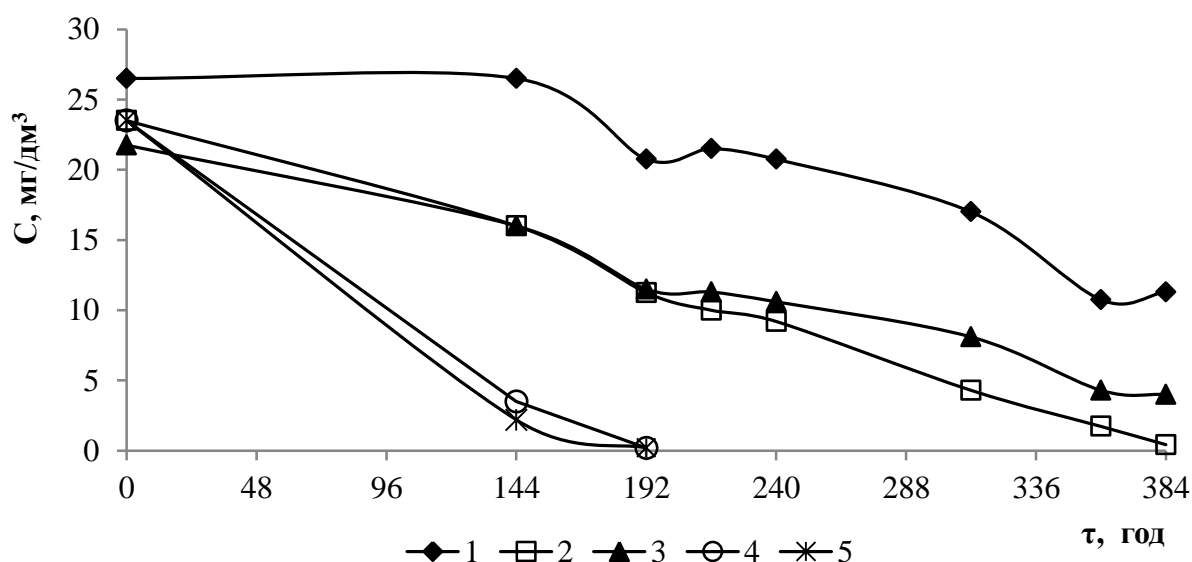


Рисунок 3.3 – Кінетика вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозом лімніону, імобілізованим на різних типах завантаження: 1 – завантаження відсутнє; 2 – керамзитові гранули; 3 – керамзит + глина; 4 – пінополістирольні блоки; 5 – пінополістирол + глина при концентрації іонів NH_4^+ – 21,75 – 23,5 мг/дм³

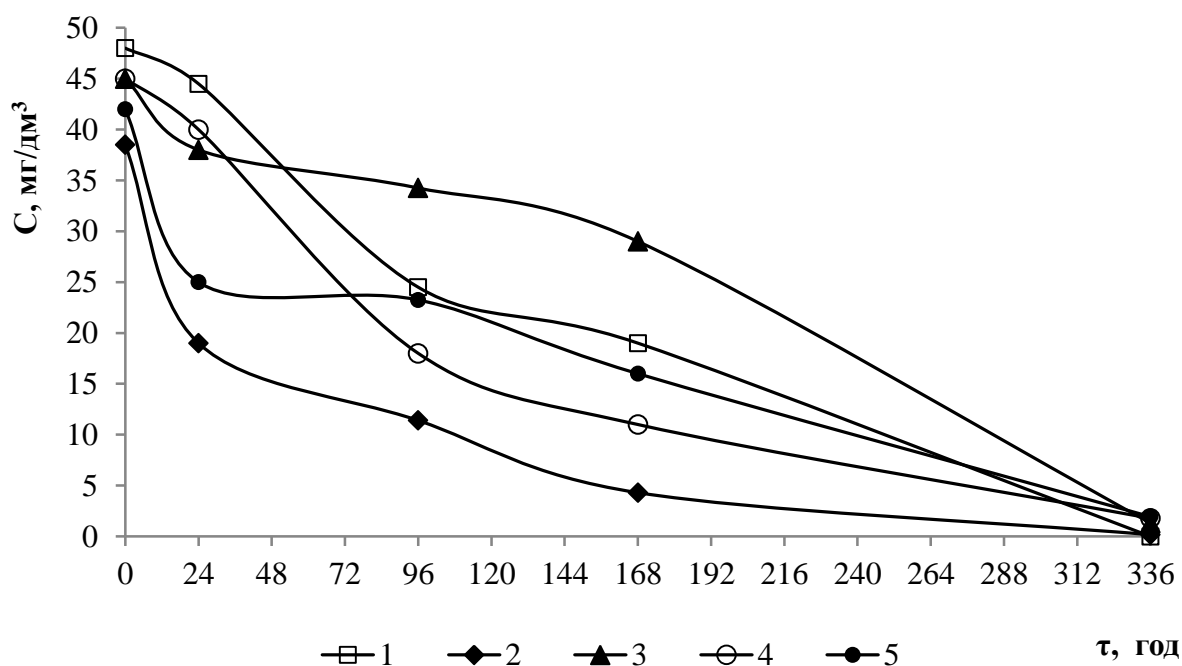


Рисунок 3.4 – Кінетика вилучення іонів амонію з модельної води мікроценозом лімніону, іммобілізованим на різних типах завантаження: 1 – пінополістирольні блоки; 2 – пінополістирол + глина; 3 – пінополістирол + керамзит; 4 – пінополістирол + керамзит + глина; 5 – глина при концентрації іонів NH_4^+ – 42 – 48 мг/дм³

На початку культивування з води було вилучено 10 видів аеробних та 2 види анаеробних бактерій, а також один вид мікроскопічного гриба, який було віднесено до родини Moniliaceae. При цьому загальне мікробне число, отримане методом посіву на поживні середовища, складало $4,7 \cdot 10^5$ КУО/дм³ (при відборі зразків води з центральної частини біореактора, в якій переважали не-закріплені (неіммобілізовані) на носії мікроорганізми).

Після підбору оптимального завантаження біореактора та 3-х місячної адаптації мікроценозу до підвищеного рівня іонів амонію, у біореакторі з високим рівнем вилучення амонію кількість видів мікроорганізмів знизилась вдвічі. При цьому відсоток анаеробної мікрофлори зберігся приблизно на тому ж самому рівні, а загальне мікробне число суттєво зросло до $2,4 \cdot 10^7$ КУО/дм³ (при відборі зразків з тієї ж частини реактора). Це свідчить про успішне виділення та наросування необхідної для переробки амонію мікрофлори.

3.2 Вилучення амонію іонообмінним методом

В останні роки було проведено багато досліджень щодо можливості використання іоннообмінної технології в якості додаткового процесу для видалення іонів амонію із стічних вод. Іонний обмін являє собою прийнятну альтернативу біологічним процесам видалення амонію, хоча паралельні процеси роблять очистку комплексною.

У даному розділі приведені результати дослідження ефективності вилучення іонів амонію на катіонітах КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 [5, 9].

При концентрації амонію в розчині 110 мг/дм^3 (6 мг-екв/дм^3) встановлено, що процес сорбції на катіоніті КУ-2-8 в Na^+ -формі проходить досить повільно (рис. 3.5). При цьому значення ПОДЄ становить 1775 мг-екв/дм^3 , а ОДЄ до проскоку всього 550 мг-екв/дм^3 , що свідчить про низьку селективність іоніту в Na^+ -формі по іонах амонію.

Було вивчено сорбцію амонію на КУ-2-8 в H^+ та Na^+ -формах при вихідних концентраціях $[\text{NH}_4^+]$: 543, 1325 та 1825 мг/дм^3 . З рисунку 3.6 видно, що швидшого насичення іоніт набував при більш високих концентраціях. Значення ПОДЄ в H^+ -формі становило 2420 та 2230 мг-екв/дм^3 при початкових концентраціях відповідно 543 та 1325 мг/дм^3 , а для Na^+ -форми – 2400 мг-екв/дм^3 при початковій концентрації 1825 мг/дм^3 .

Значення ОДЄ до проскоку для КУ-2-8 в H^+ -формі зростає із збільшенням концентрації (відповідно 1550 та 1840 мг-екв/дм^3), а в Na^+ -формі становить лише 507 мг-екв/дм^3 , що підтверджує низьку селективність іоніту в даній формі по іонах амонію.

Для оцінки впливу іонів жорсткості на сорбцію іонів амонію було проведено дослідження по вилученню амонію на катіонітах в H^+ та Na^+ -формах в присутності іонів Ca^{2+} . Також цікавим було дослідити можливість використання катіоніта DOWEX MAC-3 для вилучення NH_4^+ .

На рисунку 3.7 представлено вихідні криві сорбції іонів амонію з модельних розчинів на катіонітах КУ-2-8 в H^+ і Na^+ -формах та DOWEX MAC-3 в

H^+ -формі у присутності іонів кальцію при співвідношенні еквівалентних концентрацій 1:1 та 1:3. Початкові концентрації амонію становили 23 мг-екв/дм³ (414 мг/дм³) для DOWEX MAC-3 та 30 мг-екв/дм³ (540 мг/дм³) для КУ-2-8.

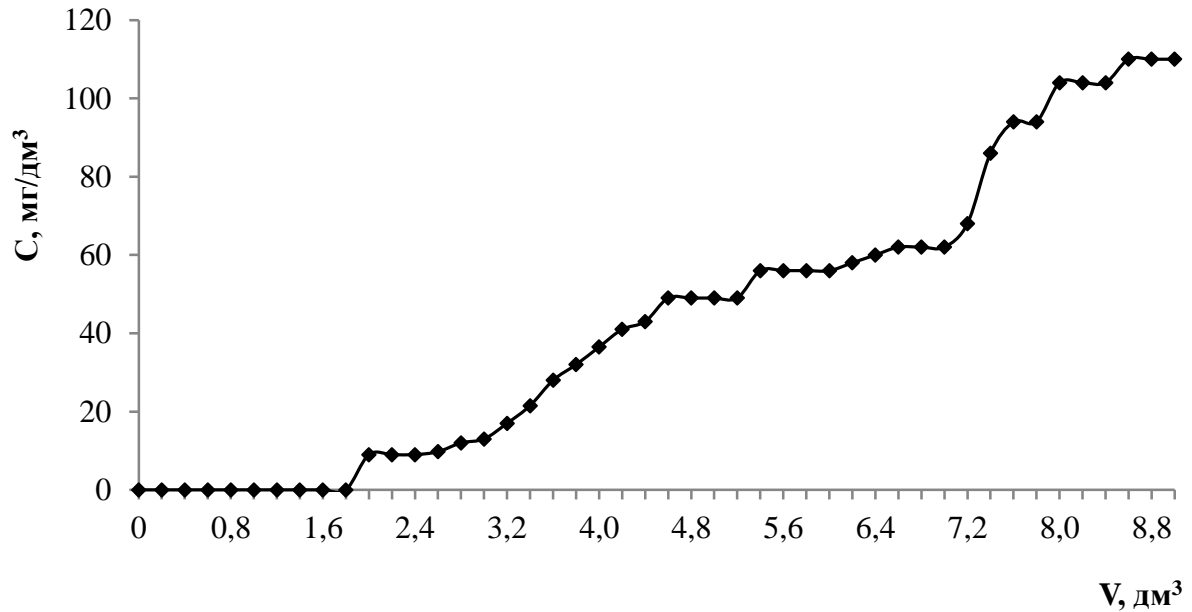


Рисунок 3.5 – Вихідна крива сорбції іонів амонію на катіоніті КУ-2-8 в Na^+ -формі з розчину в дистильованій воді ($[\text{NH}_4^+] = 110 \text{ мг/дм}^3$) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

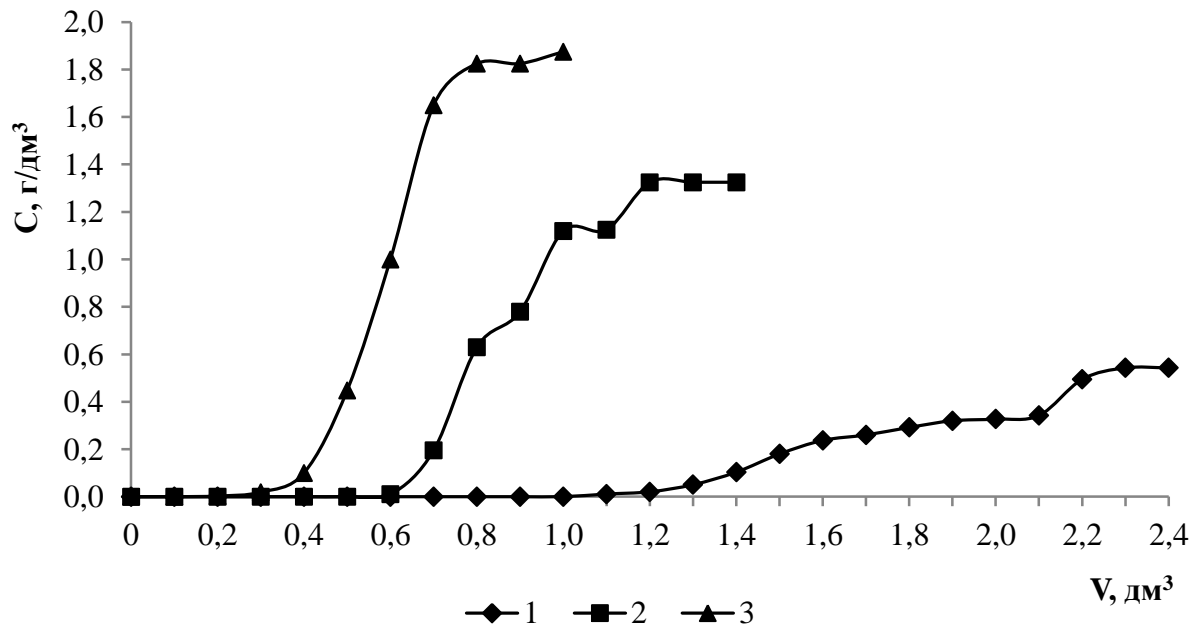


Рисунок 3.6 – Залежність концентрації іонів амонію від пропущеного об'єму розчину NH_4Cl в дистильованій воді через катіоніт КУ-2-8 в H^+ -формі (1; 2) та в Na^+ -формі (3) при вихідних концентраціях $[\text{NH}_4^+]$, мг/дм³: 543 (1), 1325 (2), 1825 (3) ($V_i = 20 \text{ см}^3$, $V_{\text{пр}} = 100 \text{ см}^3$)

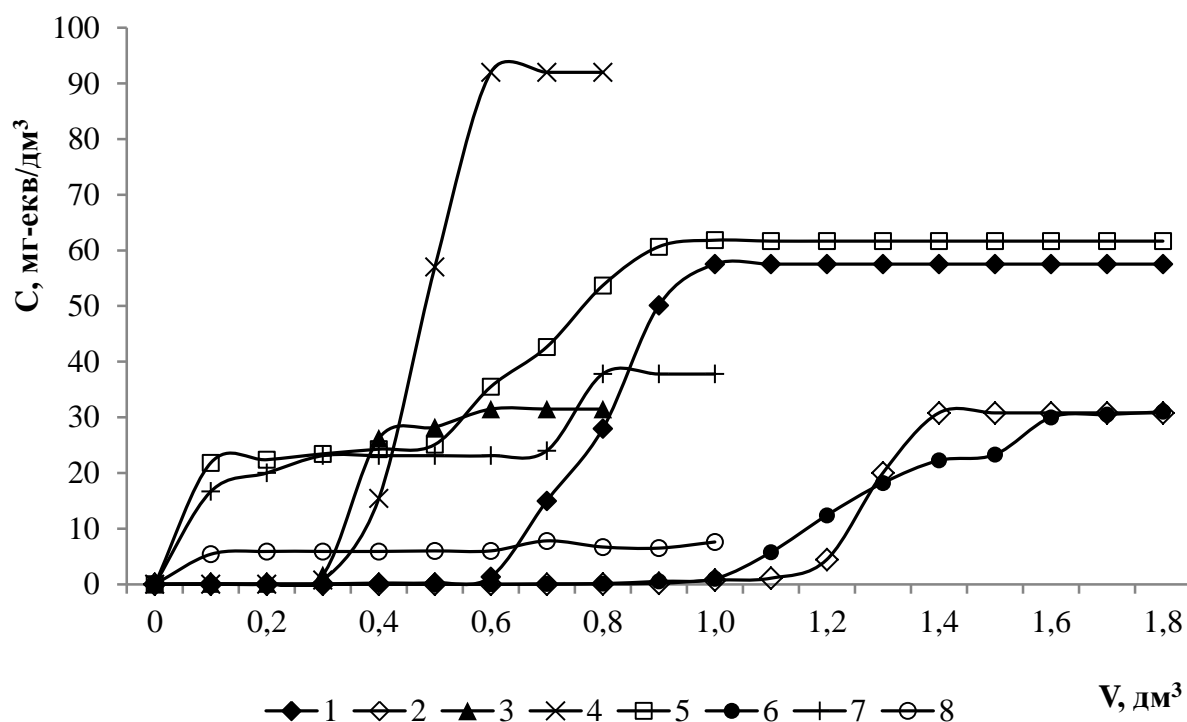


Рисунок 3.7 – Залежність концентрації іонів амонію (1; 3; 5; 7) та кальцію (2; 4; 6; 8) від пропущеного об'єму модельних розчинів NH_4Cl та CaCl_2 у співвідношеннях 1:1 (1; 2; 5; 6; 7; 8) та 1:3 (3; 4) через катіоніт КУ-2-8 в H^+ -формі (1; 2; 3; 4) та в Na^+ -формі (5; 6) та катіоніт DOWEX MAC-3 в H^+ -формі (7; 8) ($V_i = 20 \text{ см}^3$, $V_{\text{пр}} = 100 \text{ см}^3$)

З рисунку видно, що в присутності іонів кальцію сорбція іонів амонію практично не відбувається, а в подальшому навіть вже сорбовані іони амонію витісняються кальцієм. Це підтверджується і низькими значеннями ПОДЕ по іонах амонію (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Значення ПОДЕ та ОДЕ катіонітів КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 в H^+ -формі при сорбції іонів NH_4^+ в присутності іонів Ca^{2+}

Іонообмінна смола	DOWEX MAC-3	КУ 2-8	
Співвідношення $\text{NH}_4^+:\text{Ca}^{2+}$	1:1	1:1	1:3
ПОДЕ $[\text{NH}_4^+]$, мг-екв/дм ³	0,0	1005,0	500,0
ПОДЕ $[\text{Ca}^{2+}]$, мг-екв/дм ³	1250,0	1870,0	1930,0
ОДЕ $[\text{Ca}^{2+}]$, мг-екв/дм ³	0,0	1232,0	920,0

Ще гірші результати по сорбції амонію були при співвідношенні концентрацій NH_4^+ до Ca^{2+} – 1:3. Таке співвідношення концентрацій було вибрано з розрахунку того, що в природних водах реальний вміст кальцію значно більший за вміст амонію.

Виходячи з даних, наведених у таблиці, можна зробити висновок, що використання катіоніту DOWEX MAC-3 для видалення амонію в присутності іонів кальцію не доцільне.

Регенерацію катіоніту КУ-2-8 в H^+ -формі та в Na^+ -формі проводили 6 % -м та 11 % -м розчинами HCl , а також 10 % -м розчином NaCl (рис. 3.8). Ефективність регенерації становила 90 % при витраті регенераційного розчину 80 см^3 на 20 см^3 іоніту ($q_{\text{п}} = 4 \text{ см}^3/\text{см}^3$) за концентрації HCl – 6 %. При збільшенні концентрації соляної кислоти до 11 % ефективність регенерації при витраті $q_{\text{п}} = 4 \text{ см}^3/\text{см}^3$ становить 95,3 %.

При такій же витраті 10 %-го регенераційного розчину NaCl ефективність регенерації становить 86,3 %. Тільки при витраті $q_{\text{п}} = 5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ефективність регенерації підвищується до 92 %. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що регенерація проходила краще і швидше при використанні розчинів соляної кислоти в порівнянні з розчинами хлориду натрію.

Для забезпечення переробки відпрацьованих регенераційних розчинів з отриманням рідких добрив доцільно при регенерації використовувати азотну та фосфорну кислоти. Результати по десорбції амонію з катіоніту КУ-2-8 5 %-ми розчинами сірчаної, фосфорної та азотної кислот представлені на рисунку 3.9. З рисунку видно, що ефективність регенерації азотною кислотою становила 95 % при витраті регенераційного розчину – 100 см^3 на 20 см^3 іоніту ($q_{\text{п}} = 5 \text{ см}^3/\text{см}^3$).

Трохи гірші результати отримані при використанні сірчаної та фосфорної кислот. При такій же витраті ефективність регенерації сірчаною кислотою становить 76,6 %, а фосфорною кислотою – 73,3 %. Ступінь регенерації можливо підвищити до 90 % тільки при збільшенні витрати розчинів до $11 - 13 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

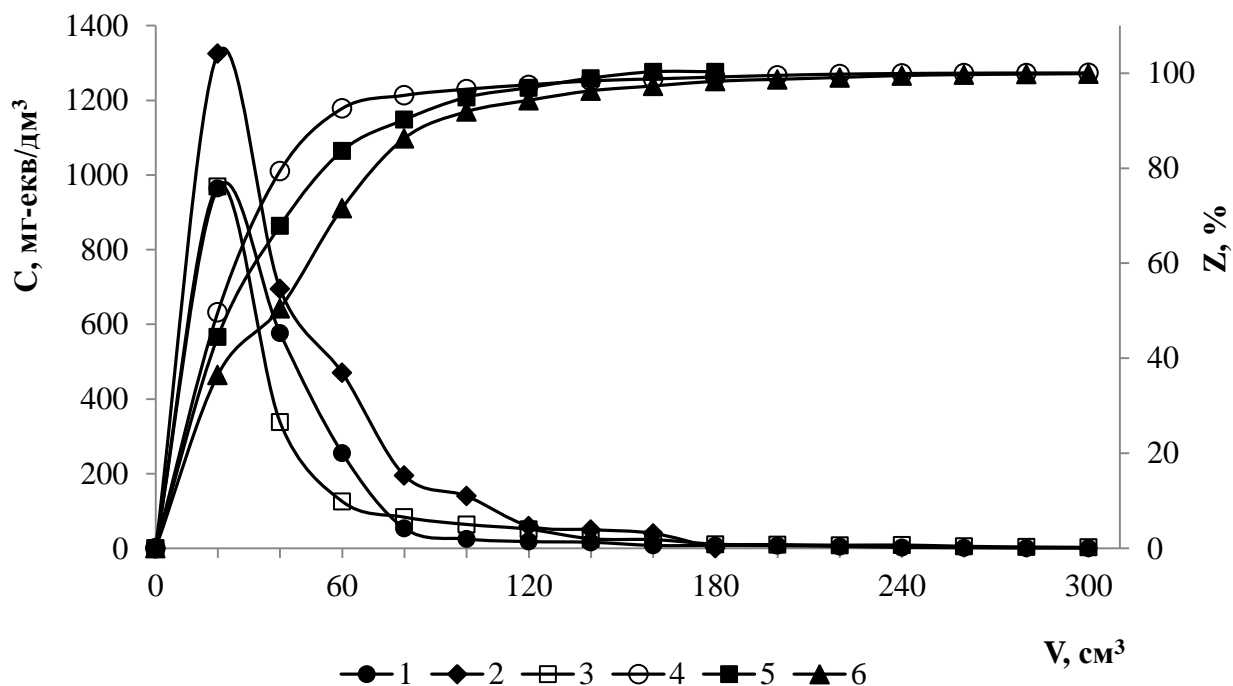


Рисунок 3.8 – Залежність вихідної концентрації амонію (1; 2; 3) та ступеню його десорбції (4; 5; 6) від об'єму пропущених регенераційних розчинів 11 % HCl (1; 4), 6 % HCl (2; 5), 10 % NaCl (3; 6) через катіоніт КУ-2-8 в NH_4^+ -формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$, $V_{\text{пр}} = 20 \text{ cm}^3$)

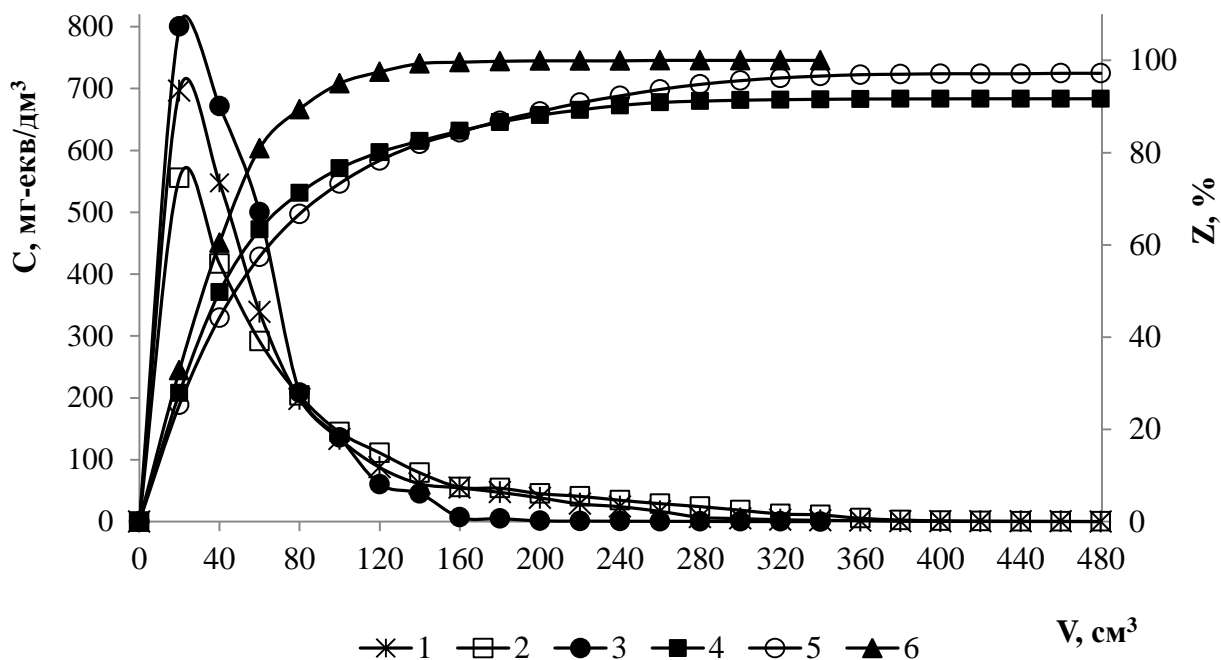


Рисунок 3.9 – Залежність вихідної концентрації амонію (1; 2; 3) та ступеню його десорбції (4; 5; 6) від об'єму пропущених регенераційних розчинів 5 % H_2SO_4 (1; 4), 5 % H_3PO_4 (2; 5), 5 % HNO_3 (3; 6) через катіоніт КУ-2-8 в NH_4^+ -формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$, $V_{\text{пр}} = 20 \text{ cm}^3$)

Отже, можна зробити висновок, що регенерація кислотами проходить досить успішно, але найменші витрати спостерігаються при використанні соляної та азотної кислот, а швидкість регенерації збільшується із підвищенням концентрації розчинів кислот.

З приведених результатів видно, що не дивлячись на в цілому позитивні результати сорбції та десорбції іонів амонію на катіоніті КУ-2-8, даний метод не можна рекомендувати для очистки природних та стічних вод, що містять іони жорсткості. У таких випадках доцільніше використовувати природні сорбенти, наприклад, цеоліт марки ЦПС.

3.2.1 Математична обробка процесу сорбції та десорбції іонів амонію на катіоніті КУ-2-8 в H^+ -формі

В даному розділі були вивчені процеси сорбції амонію на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 в H^+ -формі та його регенерація розчинами кислот. При вивченні процесів сорбції амонію було використано 20 см^3 катіоніту КУ-2-8, через який пропускали модельні розчини із концентрацією амонію 543 та 1325 мг/дм^3 .

При проведенні досліджень важливим є виявити всі впливаючі параметри, а також оцінити ступінь їх впливу на процес при оптимальних умовах його проведення. Для встановлення залежності концентрації іонів амонію у воді від пропущеного об'єму розчину та початкової концентрації амонію були розраховані рівняння регресії [244]. Для розрахунку використовувався повний факторний план (ПФП) типу 2^2 (табл. 3.2).

Після перевірки відповідності результатів дослідження, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів та перевірки рівняння регресії на адекватність були проведені обчислення, в результаті яких невідома залежність набула наступного вигляду:

$$Y = 0,357 + 0,305 \cdot X_1 + 0,357 \cdot X_2 + 0,305 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3.1)$$

Таблиця 3.2. – План-матриця ПФП 2² і результати дослідження по сорбції іонів амонію на катіоніті КУ-2-8 в Н⁺-формі

№ п/п	Матриця планування				Натуральні значення факторів		Значення параметрів оцін-
	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	C _п (NH ₄ ⁺), г/дм ³	V, см ³	C _к (NH ₄ ⁺), г/дм ³
1	+1	+1	+1	+1	1,325	1,4	1,3250
2	+1	-1	-1	+1	0,543	0,1	0,0000
3	+1	-1	+1	-1	0,543	1,4	0,1036
4	+1	+1	-1	-1	1,325	0,1	0,0000

Далі необхідно замінити в отриманому рівнянні кодові значення натуральними: $X_1 = \frac{(C_{NH_4^+} - 0,934)}{0,391}$; $X_2 = \frac{(V - 0,75)}{0,65}$. Підставивши їх у рівняння регресії та спростивши отримали залежність в натуральному вигляді:

$$Y = 0,057 - 0,120 \cdot C_{NH_4^+} - 0,572 \cdot V + 1,201 \cdot C_{NH_4^+} \cdot V \quad (3.2)$$

Використавши в процесі моделювання низькі початкові концентрації іонів амонію отримаємо залежність у вигляді площини, що представлена на рисунку 3.10. Рішення рівняння (3.2) лежить на даній площині.

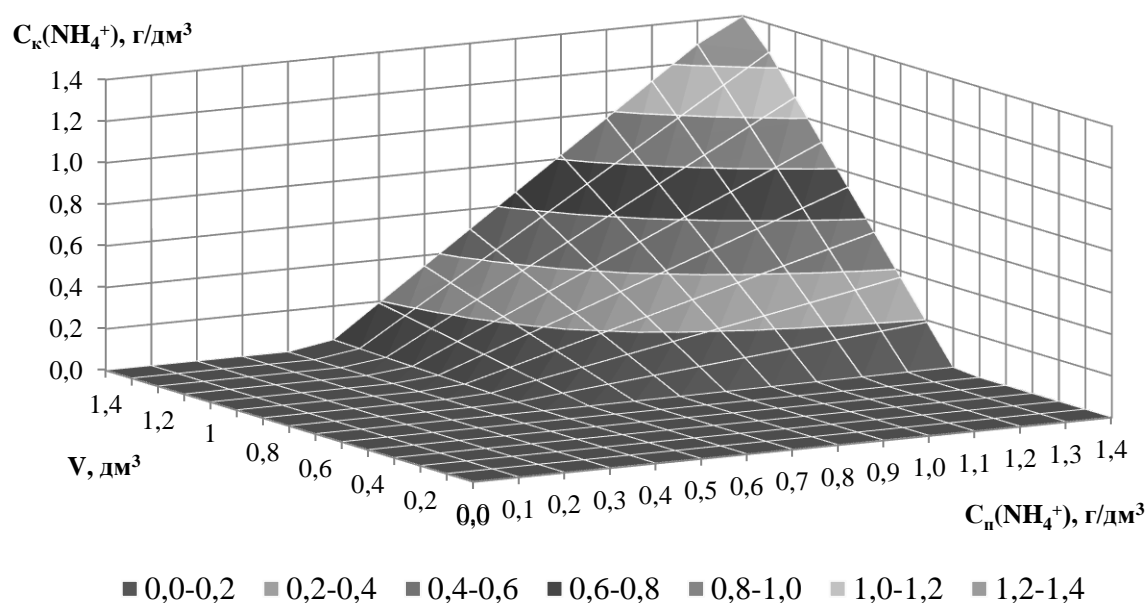


Рисунок 3.10 – Графічне відображення результатів розрахунку ПФП типу 2² при сорбції іонів амонію на катіоніті КУ-2-8 в Н⁺-формі (V_i = 20 см³)

З рисунку видно, що при низьких початкових концентраціях іонів амонію для досягнення вичерпання ємності іоніту необхідно набагато більше розчину, ніж при більш високих концентраціях. При початковій концентрації іонів амонію у вихідному розчині 1400 мг/дм^3 , проскок амонію відбувається вже на 700 см^3 фільтрату, а для вичерпання повної обмінної ємності іоніту необхідно 1300 см^3 початкового розчину.

Отже, при використанні рівняння регресії (3.2) можна розрахувати об'єм розчину, який можна пропустити через іоніт з вичерпанням його ємності по іонах амонію.

Дослідження процесів десорбції іонів амонію з катіоніту проводили при використанні 6 % та 11 % розчинів соляної кислоти. План-матриця ПФП 2^2 та результати процесу регенерації наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3. – План-матриця ПФП 2^2 і результати дослідження регенерації катіоніту КУ-2-8 в H^+ -форму

№ п/п	Матриця планування				Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцін-
	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	$\text{C}(\text{HCl}), \%$	$V, \text{см}^3$	$Z, \%$
1	+1	+1	+1	+1	11,0	180,0	100,0
2	+1	-1	-1	+1	6,0	20,0	44,5
3	+1	-1	+1	-1	6,0	180,0	100,0
4	+1	+1	-1	-1	11,0	20,0	49,7

Після перевірки результатів дослідження на відповідність, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів та перевірки адекватності рівняння регресії були проведені обчислення, в результаті яких невідома залежність набула наступного вигляду:

$$Y = 73,56 + 1,295 \cdot X_1 + 26,4 \cdot X_2 - 1,3 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3.3)$$

Далі необхідно замінити в отриманому рівнянні кодові значення натуральними: $X_1 = \frac{(\text{C}_{\text{HCl}} - 8,5)}{2,5}$; $X_2 = \frac{(V - 100)}{80}$. Підставивши їх у рівняння регресії та спростивши отримали залежність в натуральному вигляді:

$$Y = 30,592 + 1,1655 \cdot C_{\text{HCl}} + 0,3856 \cdot V - 0,0065 \cdot C_{\text{HCl}} \cdot V \quad (3.4)$$

Взявши в процесі моделювання ще нижчі концентрації кислот отримаємо залежність, що представлена у вигляді площини на рисунку 3.11. Рішення регресійного рівняння (3.4) лежить на даній площині.

З рисунку видно, що ефективність регенерації катіоніту збільшується з підвищенням концентрації регенераційного розчину. Відповідно, чим більша концентрація соляної кислоти, тим менше розчину потрібно для відновлення іоніту.

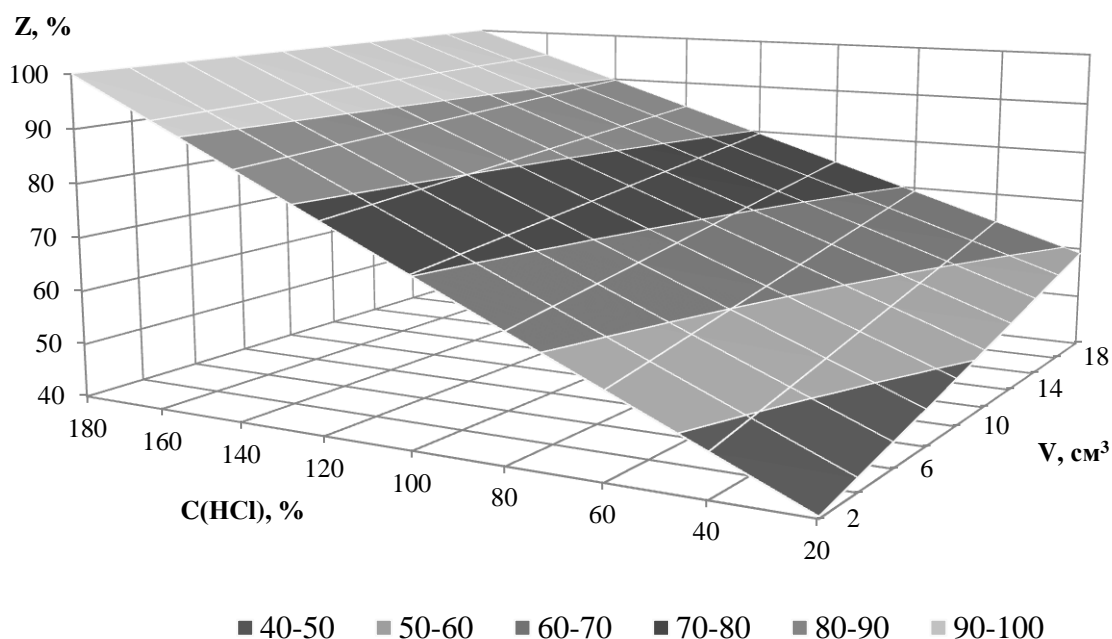


Рисунок 3.11 – Графічне відображення результатів розрахунку ПФП типу 2² регенерації катіоніту КУ-2-8 розчинами соляної кислоти різної концентрації ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Отже, при використанні рівняння регресії (3.4) можна підібрати концентрацію кислоти та розрахувати об'єм розчину, який необхідно пропустити через іоніт для відновлення його ємності.

Виходячи з аналізу представлених графіків встановлено, що експериментальні точки, які використовувалися при розрахунку рівняння регресії, знаходяться у межах побудованої площини рішень, що підтверджує адекватність використаного рівняння.

3.3 Вилучення іонів амонію на цеолітах

З літератури [66, 245 – 248] відомо, що мінеральні сорбенти забезпечують ефективне очищення води від іонів амонію. Для оцінки ефективності цеолітів при очищенні води від амонію було вивчено процеси сорбції в статичних умовах. Результати досліджень, що представлені нижче були опубліковані у роботі [9].

З урахуванням того, що сорбцію в статисти проводили протягом тривалого часу, необхідно було з'ясувати стабільність розчинів хлориду амонію та аміаку. Для цього використовували водні розчини хлориду амонію та аміаку (рис. 3.12) при концентраціях від 3 до 100 мг/дм³.

З графіків видно, що в розчинах NH₄Cl концентрація амонію суттєво не змінюється протягом 7 діб. В той час як у водних розчинах аміаку з високими концентраціями вміст амонію знижується, що можна пояснити поступовим вивітрюванням аміаку. Тому в подальших дослідях для отримання більш показових результатів використовували розчини хлориду амонію.

На рисунку 3.13 показано результати по кінетиці сорбції амонію на цеоліті марки ЦПС ($m_{\text{ц}} = 1$ г, фракція 2,5 – 5,0 мм) у статичних умовах з розчинів у дистильованій воді та водопровідній воді при вихідних концентраціях [NH₄⁺] – 5, 10 та 20 мг/дм³. З рисунку видно, що сорбція з водопровідної води проходить майже так само, як і з модельних розчинів. Тобто, в даному випадку іони жорсткості в меншій мірі перешкоджають сорбції амонію, ніж при сорбції на синтетичних катіонітах. При вихідній концентрації 5 мг/дм³ за 120 годин відбувається зниження концентрації до 0,23 мг/дм³, при 10 мг/дм³ – до 1,25 мг/дм³, і при 20 мг/дм³ – до 4,8 мг/дм³.

На рисунках 3.14 та 3.15 показана залежність залишкової концентрації іонів амонію та величин адсорбції на цеоліті ($m_{\text{ц}} = 1$ г) з розчинів з більшими концентраціями по амонію: 40, 60, 80, 100 мг/дм³ (рис. 3.14) та 200, 300, 500 мг/дм³ (рис 3.15).

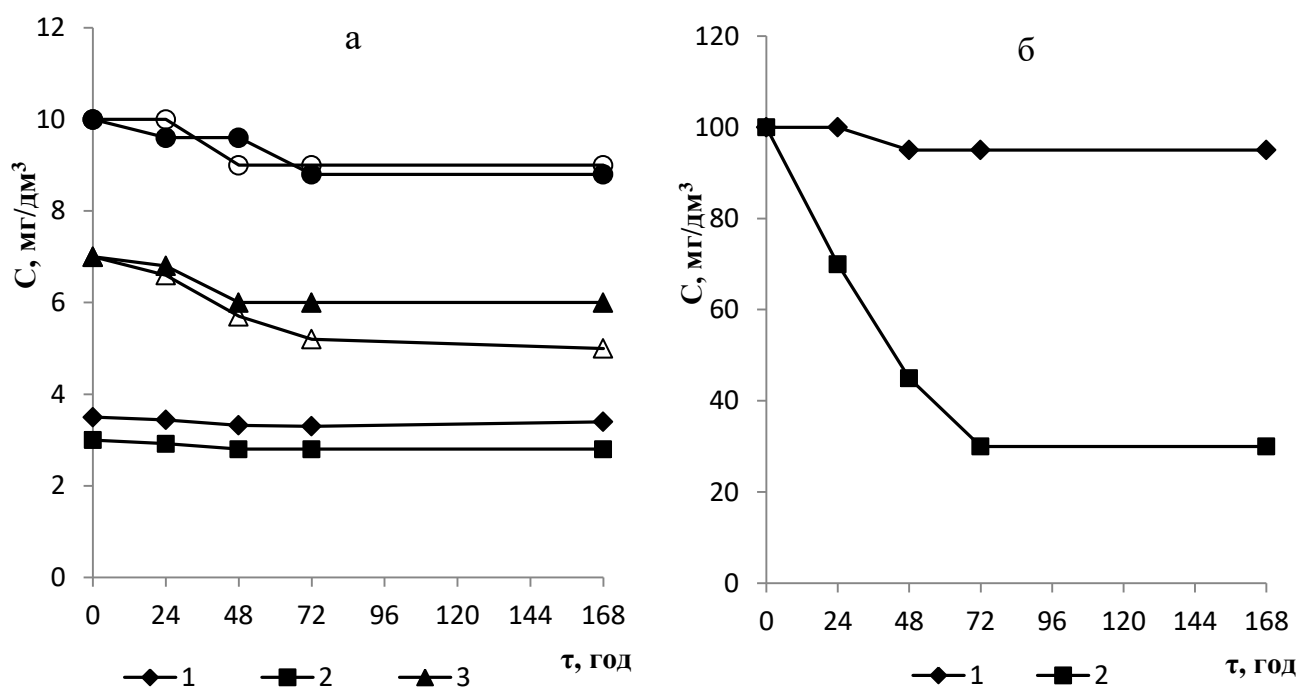


Рисунок 3.12 – Зміна концентрації іонів амонію в розчинах NH_4Cl (1; 3; 5) та NH_4OH (2; 4; 6) від часу зберігання в розчині дистильованої води при початкових концентраціях в них $[\text{NH}_4^+]$, mg/dm^3 : **а)** 3,5 (1); 3 (2); 7 (3; 4); 10 (5; 6); **б)** 100 (1; 2) ($V_p = 0,1 \text{ dm}^3$)

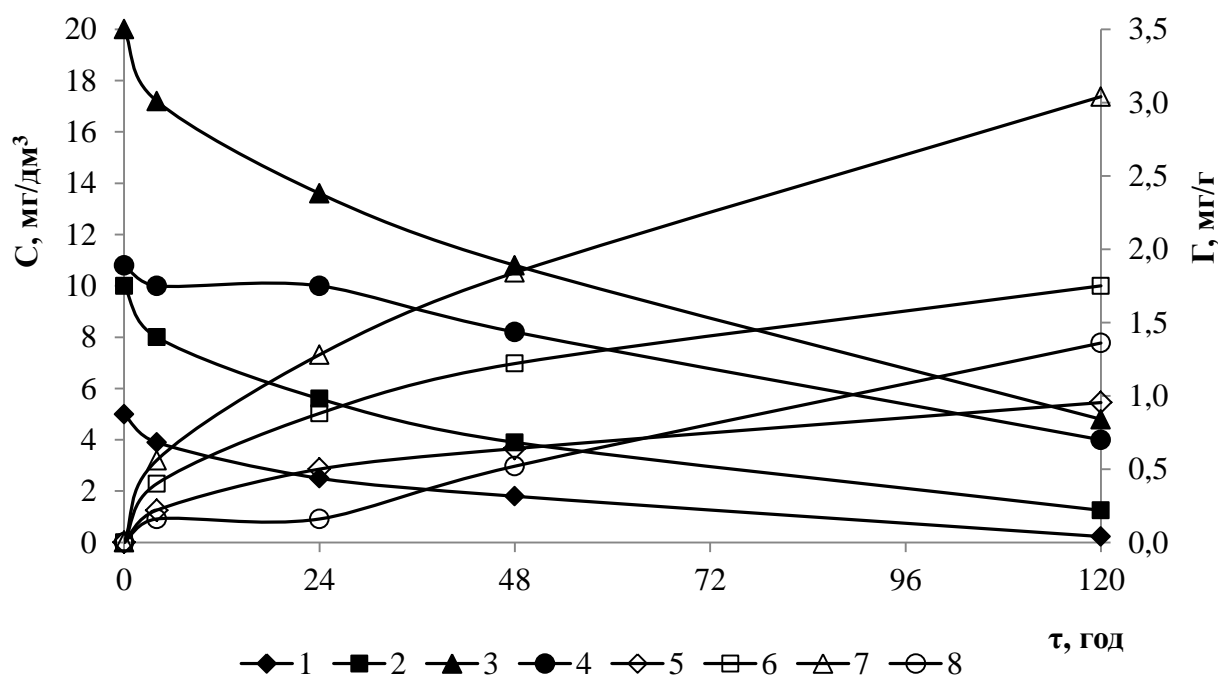


Рисунок 3.13 – Залежність залишкової концентрації амонію (1; 2; 3; 4) та величини його адсорбції (5; 6; 7; 8) від часу сорбції на цеоліті у статичних умовах з розчинів у дистильованій воді (1; 2; 3; 5; 6; 7) та водопровідній воді (4; 8) при вихідних концентраціях $[\text{NH}_4^+]$, mg/dm^3 : 5 (1; 5); 10 (2; 4; 6; 8); 20 (3; 7) ($V_p = 0,2 \text{ dm}^3$, $m_{\text{ц}} = 1000 \text{ mg}$)

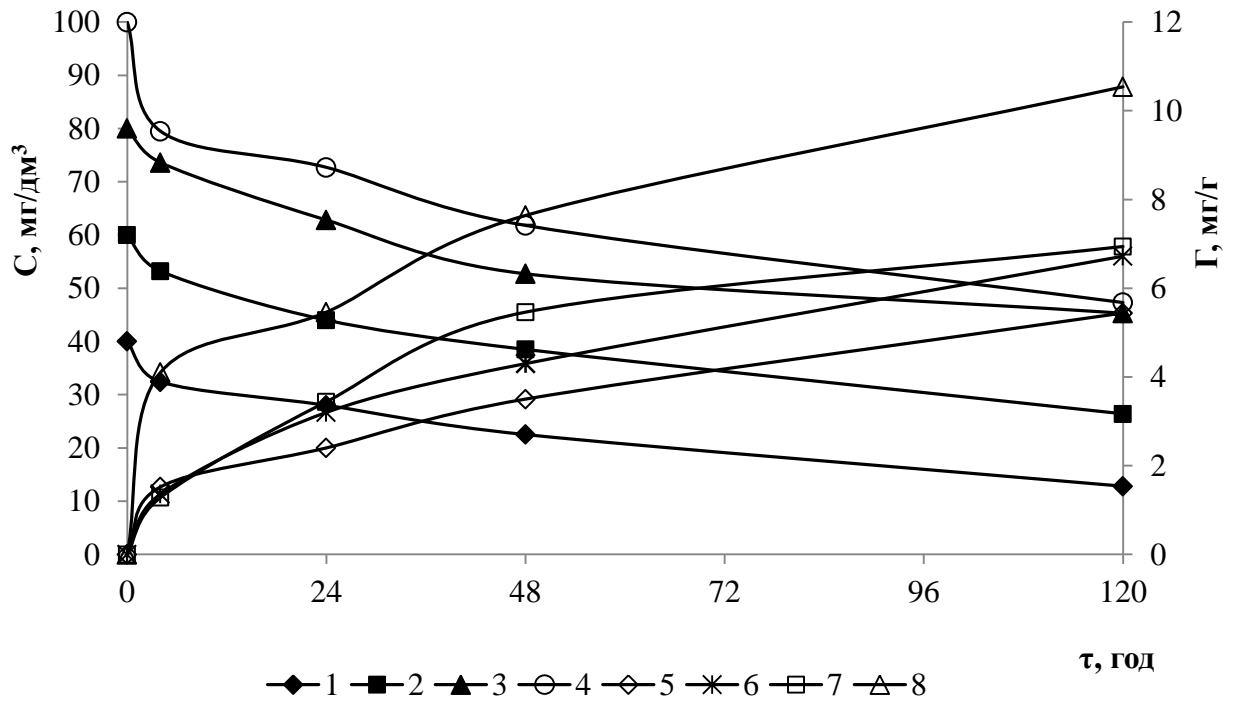


Рисунок 3.14 – Залежність залишкової концентрації амонію (1; 2; 3; 4) та величини його адсорбції (5; 6; 7; 8) від часу сорбції на цеоліті у статичних умовах з розчинів у дистильованій воді при вихідних концентраціях $[\text{NH}_4^+]$, мг/дм^3 : 40 (1; 5); 60 (2; 6); 80 (3; 7) та 100 (4; 8) ($V_p = 0,2 \text{ дм}^3$, $m_{\text{ц}} = 1000 \text{ мг}$)

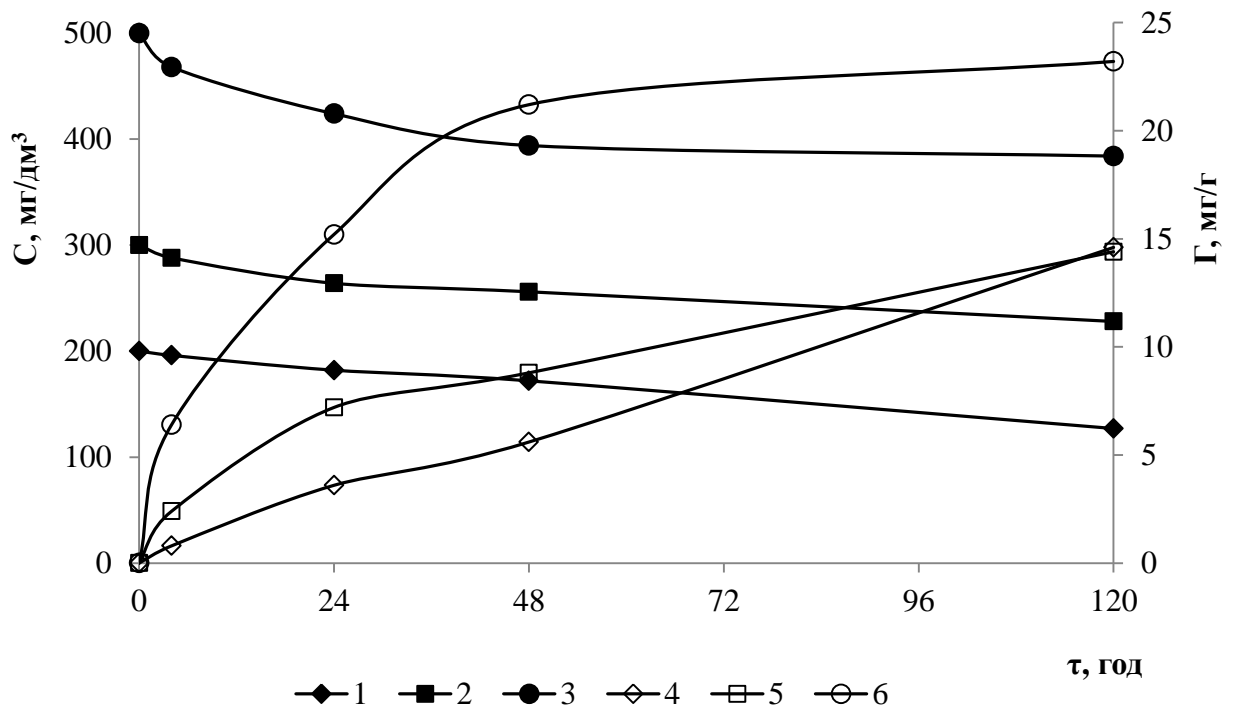


Рисунок 3.15 – Залежність залишкової концентрації амонію (1; 2; 3) та величини його адсорбції (4; 5; 6) від часу сорбції на цеоліті у статичних умовах з розчинів у дистильованій воді при вихідних концентраціях $[\text{NH}_4^+]$, мг/дм^3 : 200 (1; 4); 300 (2; 5); 500 (3; 6) ($V_p = 0,2 \text{ дм}^3$, $m_{\text{ц}} = 1000 \text{ мг}$)

В усіх випадках відмічено зростання величини адсорбції з підвищенням концентрації амонію в розчинах. Ізотерми адсорбції іонів амонію на цеоліті ($m_{\text{ц}} = 1$ г) представлені на рисунках 3.16 та 3.17. Час контакту розчину із сорбентом збільшувався від 4 до 144 годин при вихідних концентраціях від 5 до 300 мг/дм^3 (рис. 3.16), та від 500 до 3000 мг/дм^3 (рис. 3.17).

З усіх цих графіків видно, що зі збільшенням концентрації амонію в розчині ступінь адсорбції зростає й досягає їх граничних значень приблизно в 40 мг/г . Такі ж результати отримані в дослідженнях [67, 249], де встановлено адсорбційну ємність моношару для цеоліту на рівні 42,37 мг/г .

Надалі, для визначення граничного значення ступеню сорбції амонію на цеоліті, було збільшено масу цеоліту до 20 г, а також збільшено концентрацію амонію в розчинах до 3,7 та 22,8 г/дм^3 (рис. 3.18). З рисунку видно, що ступінь адсорбції з більш концентрованого розчину зріс до 60 мг/г вже за перші 24 години, й в подальшому суттєво не змінювався.

Регенерація 20 г цеоліту проводилась 12 %-м розчином нітрату натрію при масі сорбованих іонів амонію 257,5 та 1287 мг (рис. 3.19)

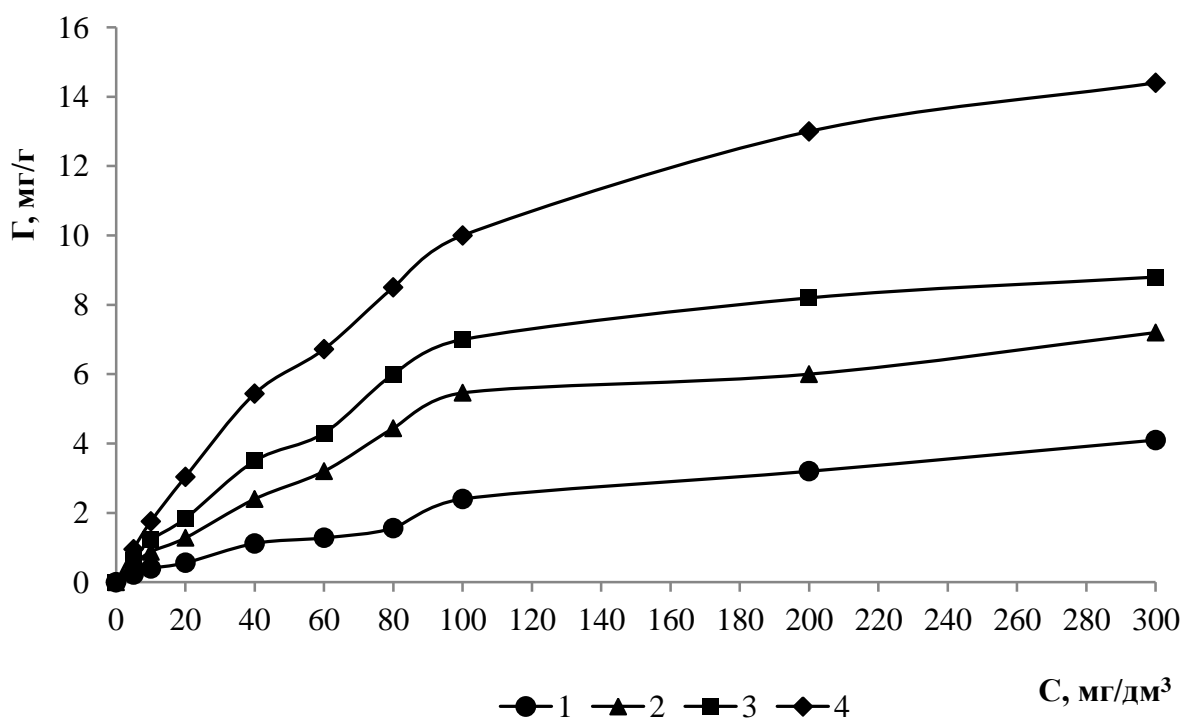


Рисунок 3.16 – Ізотерми адсорбції іонів амонію на цеоліті через 4 (1), 24 (2), 48 (3), 120 (4) годин контакту розчину із сорбентом при вихідних концентраціях $[\text{NH}_4^+] = 5 \div 300$ мг/дм^3 ($V_p = 0,2$ дм^3 , $m_{\text{ц}} = 1000$ мг)

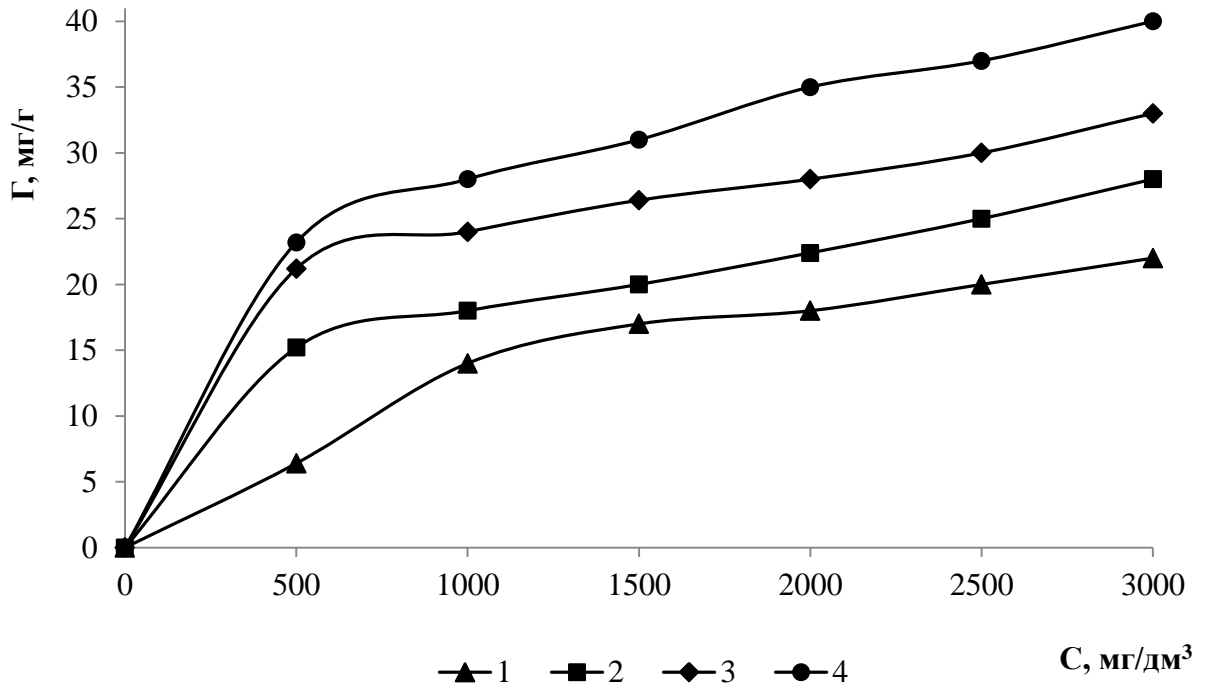


Рисунок 3.17 – Ізотерми адсорбції іонів амонію на цеоліті через 4 (1), 24 (2), 48 (3), 144 (4), годин контакту розчину із сорбентом при вихідних концентраціях $[\text{NH}_4^+] = 500 \div 3000 \text{ мг/дм}^3$ ($V_p = 0,2 \text{ дм}^3$, $m_{\text{ц}} = 1000 \text{ мг}$)

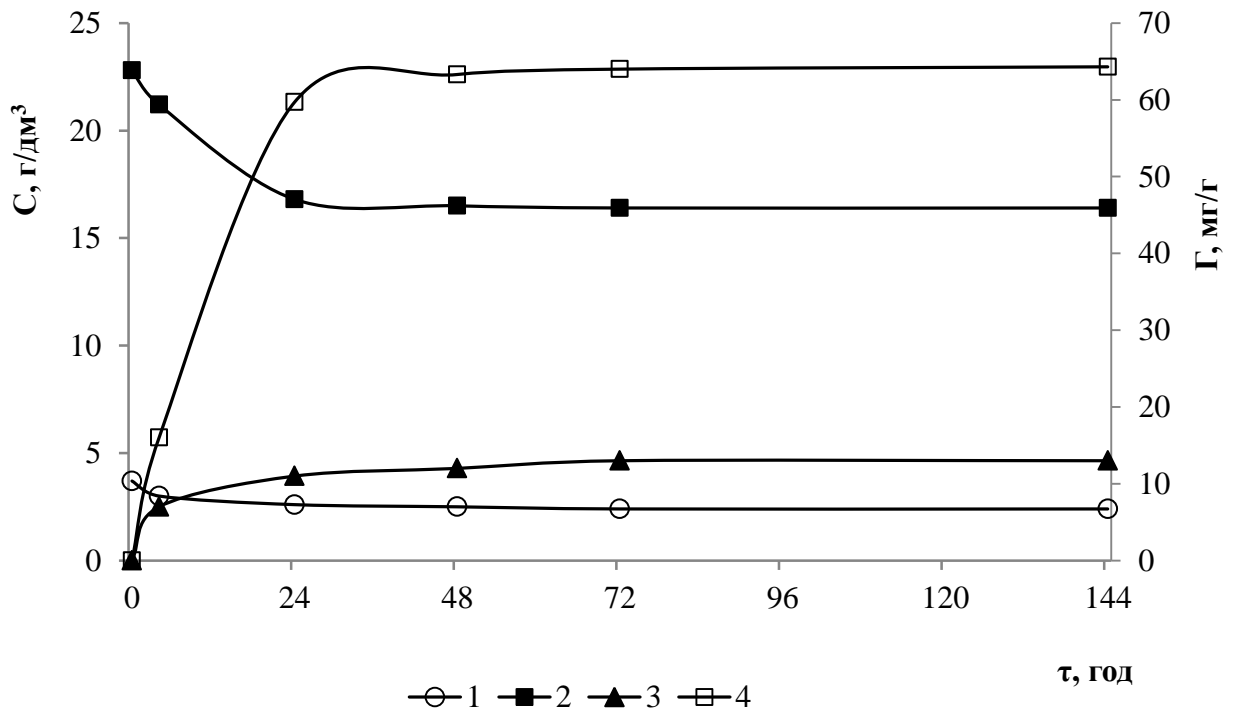


Рисунок 3.18 – Зміна концентрації (1; 2) та адсорбційної ємності (3; 4) по іонах амонію при сорбції на цеоліті в статичних умовах з розчинів у дистильованій воді з часом адсорбції, за вихідних концентрацій $[\text{NH}_4^+]$, мг/дм^3 : $3,7 \text{ г/дм}^3$ (1; 3) та $22,8 \text{ г/дм}^3$ (2; 4) ($V_p = 0,2 \text{ дм}^3$, $m_{\text{ц}} = 20 \text{ г}$)

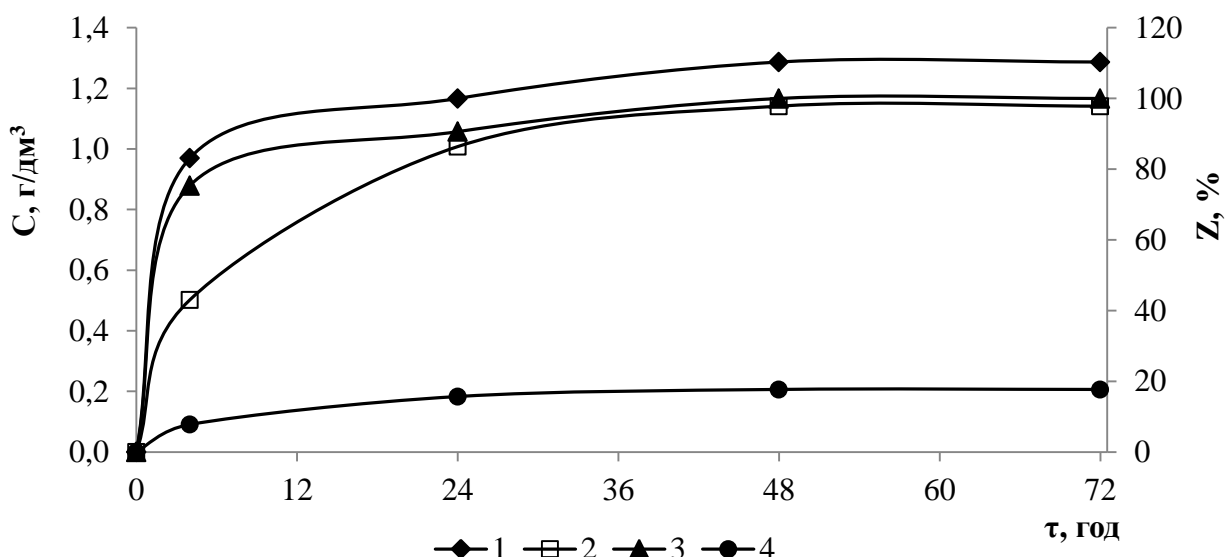


Рисунок 3.19 – Залежність концентрації (1; 2) та ступеню десорбції (3; 4) іонів амонію з цеоліту при обробці розчином NaNO_3 з концентрацією 120 г/дм^3 в залежності від часу контакту з сорбентом при масі сорбованих іонів амонію: $257,5 \text{ мг}$ (1; 3) та 1287 мг (2; 4) ($V_p = 0,2 \text{ дм}^3$, $m_{\text{ц}} = 20 \text{ г}$)

З графіку на рисунку 3.19 видно, що при проведенні регенерацію цеоліту розчином NaNO_3 з концентрацією 120 г/дм^3 ступінь десорбції становив 100 % при сорбційній ємності цеоліту, що становила 13 мг/г .

3.3.1 Математична обробка процесу сорбції іонів амонію на цеоліті

В даному розділі були вивчені процеси сорбції амонію на цеоліті марки ЦПС. При дослідженні процесів сорбції амонію в статичних умовах та визначення граничної ємності цеоліту брали наважку останнього в 1000 мг та розчини хлориду амонію з концентрацією $5 - 3000 \text{ мг/дм}^3$ по іонах амонію. Впровадження методу та правильне його використання потребує володіння залежностями між основними параметрами процесу при оптимальних умовах його проведення.

На основі методики [244] були розраховані рівняння регресії для залежності граничної ємності цеоліту по амонію від початкової концентрації амонію та часу контакту розчину з сорбентом. Для розрахунку використовувався повний факторний план (ПФП) типу 2^2 (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – План-матриця ПФП 2² та результати дослідження граничної ємності цеоліту марки ЦПС по іонам амонію

№ п/п	Матриця планування				Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцін-
	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	C _п (NH ₄ ⁺), мг/дм ³	τ, год	Г, мг/г
1	+1	+1	-1	-1	3000	4	19,00
2	+1	-1	+1	-1	5	4	0,22
3	+1	-1	-1	+1	5	144	1,20
4	+1	+1	+1	+1	3000	144	40,00

Після перевірки результатів дослідження на відповідність, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів та перевірки адекватності рівняння регресії були проведені обчислення, в результаті яких невідома залежність набула наступного вигляду:

$$Y = 15,105 + 14,395 \cdot X_1 + 5,005 \cdot X_2 + 5,495 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3.5)$$

Далі необхідно замінити в отриманому рівнянні кодові значення натуральними: $X_1 = \frac{(C_{NH_4^+} - 1502,5)}{1497,5}$; $X_2 = \frac{(t - 74)}{70}$. Підставивши їх у рівняння регресії та спростивши отримали залежність в натуральному вигляді:

$$Y = 1,2183 + 0,00572 \cdot C_{NH_4^+} - 0,00726 \cdot \tau + 0,00005242 \cdot C_{NH_4^+} \cdot \tau \quad (3.6)$$

Рішення приведенного рівняння лежить на площині, що представлена на рисунку 3.20. Як видно з рисунку, із збільшенням концентрації іонів амонію та часу контакту розчину з сорбентом підвищується ефективність видалення амонію. При цьому гранична ємність цеоліту в основному залежить від початкової концентрації амонію й лиш поступово зростає з часом. На початковому етапі сорбція амонію проходить краще з більш концентрованих розчинів й досягає максимального значення лиш через 5 – 6 діб.

Виходячи з аналізу даного графіку встановлено, що експериментальні точки, які використовувалися при розрахунку рівняння регресії, знаходяться у межах побудованої площини рішень, що підтверджує адекватність використаного рівняння.

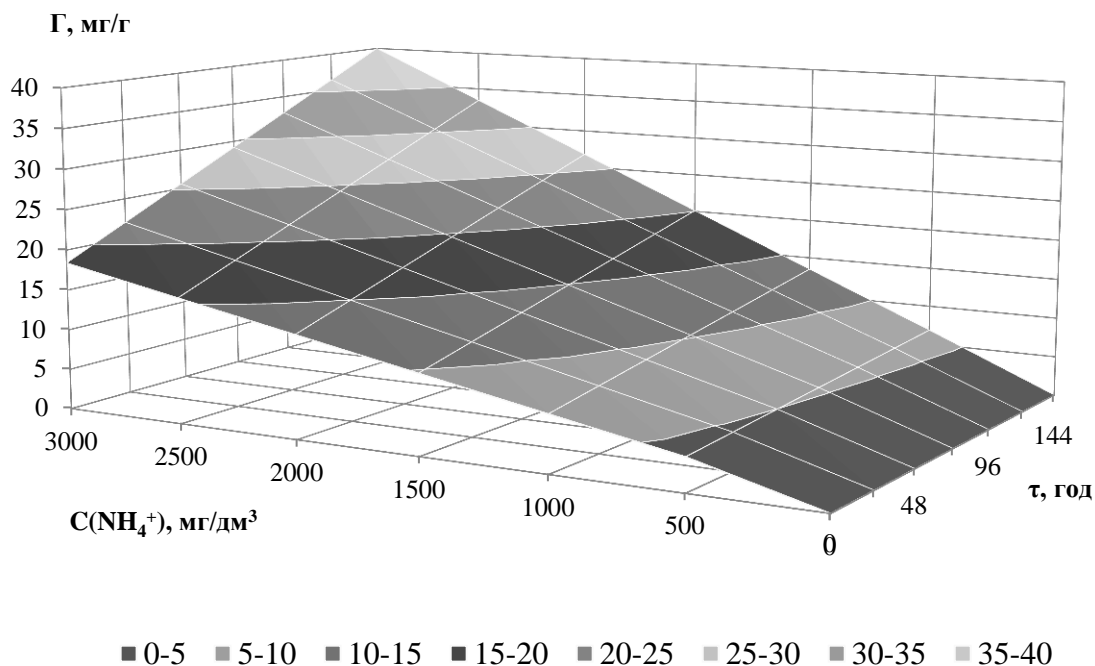


Рисунок 3.20 – Графічне зображення результатів ПФП типу 2^2 при встановленні граничної ємності цеоліту по амонію ($m_{\text{ц}} = 1000$ мг; $V_p = 200\text{см}^3$)

Використовуючи дані рівняння регресії доволі легко зорієнтуватися та встановити граничну ємність цеоліту в залежності від часу контакту з ним та початкової концентрації амонію у розчині.

3.4 Застосування методів електролізу та електродіалізу для вилучення із води амонію

Відомо, що найбільш поширеними методами очищення води від іонів амонію є біологічні [90 – 94], реагентні [40 – 47], іонообмінні [53, 54] та сорбційні методи з використанням природних неорганічних сорбентів [72, 73]. Усі згадані методи мають свої переваги та недоліки. Щодо біологічних методів, то можна сказати, що вони характеризуються високою ефективністю при очищенні стічних вод при відповідних концентраціях необхідних біогенних речовин та мікроелементів. Але як показали результати, наведені в підрозділі 3.1, дані методи складно застосовувати для очищення від амонію природних вод (підземних, артезіанських та поверхневих), які є досить чистими, не містять в

достатніх концентраціях органічного вуглецю, фосфатів, а часто й нітритів та нітратів. За таких умов процеси біохімічного очищення активізувати досить складно. Більше того, час обробки води сягає кількох діб, що є неприйнятно в сучасних технологіях водопідготовки.

Реагентні методи досить ефективні при очищенні або доочищенні стічних вод за значних концентрацій амонію, але при цьому супроводжуються значними витратами реагентів. І якщо сполуки магнію є досить доступними й відносно недорогими, то фосфати є досить цінними речовинами, щоб видалятися з відходами. Але найголовніше є те, що реагентні методи недостатньо ефективні при низьких концентраціях амонію. Також при очищенні природних вод реагентні методи призводять до додаткового їх забруднення використаними реагентами.

Іонний обмін ефективний лише при повному знесоленні води. При очищенні природних вод, які містять в значних концентраціях іони кальцію та магнію, за умови, що їх повне пом'якшення не потрібно, іонообмінне очищення води від іонів амонію неефективне.

Кращим є метод, оснований на використанні природних сорбентів. Але як було показано в підрозділі 3.3, сорбція амонію на цеоліті відбувається дуже повільно. При малому часі контакту води із сорбентом ємність останнього по амонію різко знижується. Малою є сорбційна ємність природних сорбентів і при низьких концентраціях амонію у воді. Тому для досягнення допустимих концентрацій амонію у питній воді необхідно використовувати непомірно великі дози адсорбенту. Іншою проблемою є те, що через кінетичні фактори за низьких концентрацій амонію у воді, які перевищують допустимі рівні, мало-ефективним є очищення води від сполук амонію в динамічних умовах. Застосування розчинів хлориду натрію для регенерації цеоліту в амонійній формі є недопустимим з екологічної точки зору, так як скид концентрованих розчинів хлориду натрію у водойми або каналізацію не допустимий. Тому, не дивлячись на широкий спектр описаних в науковій літературі способів видалення

амонію, реально ефективних методів глибокого очищення води від амонію є дуже мало.

У випадку помірних концентрацій амонію його з води можна видаляти при обробці окисниками – перекисом водню або озоном [51]. Але при низьких концентраціях амонію перевитрата окислюючих агентів для зниження його вмісту до допустимих рівнів є досить значною.

Застосування електрохімічних методів зводиться до вилучення сполук азоту та фосфору [52] з використанням ємнісної деіонізації, при якій фосфати та амоній виділяються з води та концентруються завдяки різниці концентрацій між електродними камерами та робочою камерою. Можливе також застосування електродіалізу або зворотнього осмосу [36], але при цьому виникають досить складні проблеми утилізації концентратів. Практично невивченими є процеси електрохімічного окислення амонію. Тому в даному підрозділі було досліджено саме такі процеси. Результати досліджень опубліковані у фахових журналах [2, 11].

3.4.1 Застосування анодного окислення амонію при електролізі розчинів хлориду амонію

На першому етапі досліджень використали розчин хлориду амонію для оцінки ефективності очищення води від амонію в двокамерному електролізері, в якому катодна та анодна область розділені аніонною мембраною МА-41. В катодній камері розмістили 0,1 Н розчин лугу, в анодній камері – розчин хлориду амонію з концентрацією по амонію 50 та 1000 мг/дм³. При цьому концентрація хлоридів в аноліті сягала відповідно 100 та 2088 мг/дм³ (табл. 3.5). Щільність струму витримували на рівні 431 А/м² (сила струму була 0,5 А). Напруга в менш концентрованому розчині сягала 30 – 50 В, а в більш концентрованому – 14 – 45 В, що пов'язано із зниженням електропровідності в менш концентрованих розчинах.

Таблиця 3.5 – Зміна концентрації амонію та рН в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу NH_4Cl у розчині водопровідної води при щільності струму 431 А/м^2 за концентрації луку в католіті 50 мг-екв/дм^3 (0,05 Н)

№	№ п/п	τ, хв.	Концентрація в аноліті, мг/дм^3		рН	I, А	U, В	В, %
			Cl^-	NH_4^+				
I	1	0	100	50,0	5,6	--	--	--
	2	30		8,0	2,0	0,5	40	5,56
	3	60		0,0	2,0	0,5	30	3,31
	4	80		0,0	3,0	0,5	50	0,00
II	1	0	2088	1000,0	5,4	--	--	--
	2	30		590,0	2,0	0,5	14	54,30
	3	60		175,0	2,0	0,5	15	54,63
	4	90		8,6	2,0	0,5	26	43,76
	5	120		0,0	2,0	0,5	45	33,11

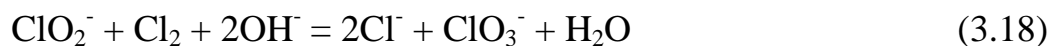
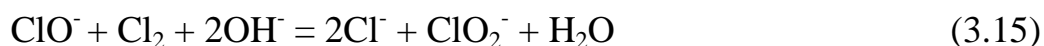
Як видно із таблиці 3.5 в обох розчинах було досягнуто повного очищення від амонію. Очевидно, що вилучення амонію відбувалось за рахунок окислення азоту в молекулах аміаку киснем, перекисними сполуками або сполуками окисленого хлору, які утворюються на аноді. Вихід за струмом по окисленому азоту в концентрованому розчині практично на порядок вищий, ніж у розведеному розчині, що пов'язано із зниженням виходу по окисленому азоту в розведеному розчині та витратою енергії на синтез значного надлишку окислюючих агентів на аноді.

В даному електролізері можливе проходження наступних окисно-відновних реакцій. На катоді головним чином відбувається відновлення води з утворенням водню та гідроксид аніонів:



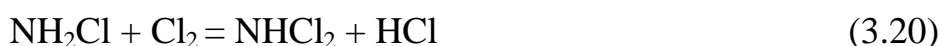
На аноді можливе утворення наступних сполук:





При цьому в лужному або нейтральному середовищі проходять в основному реакції (3.7) – (3.10), а у нейтральному, слабо кислому та кислому середовищі краще проходять реакції (3.11), (3.12), (3.14), (3.16), (3.17). Хоча утворення ClO^- , ClO_2^- та ClO_3^- краще проходить у слаболужному середовищі (реакції (3.13), (3.15) та (3.18)).

Якщо враховувати, що в даних дослідях рН середовища в аноліті змінювався у межах 5,6 – 2,0, то можна сказати, що основними окисниками в даному випадку були кисень, пероксидні сполуки, активний хлор та, можливо, гіпохлорит аніон. Досить ймовірним в даному випадку було утворення хлорамінів за реакціями (3.19) – (3.24):



Проте в даних дослідях не було відмічено суттєвого підвищення вмісту сполук окисленого хлору (концентрації активного хлору), що повинно було б відбутися в разі отримання переважно хлорамінів. Вміст активного хлору визначали за зниженням концентрацій сульфиту натрію в його розчинах при змішуванні з анолітом або по виділенні йоду при обробці аноліту розчинами йодистого калію. Можливо у даному випадку аміак окислювався до азоту сполуками кисню, а активний хлор видалявся з розчину в наслідок дегазації:



При проведенні електролізу розчинів хлориду амонію на першому етапі не контролювали вміст хлоридів (табл. 3.5), тому складно визначити їх вплив на процеси окислення аміаку. В подальшому (рис. 3.21) при електролізі розчинів хлориду амонію з концентрацією по амонію $10 - 50 \text{ мг/дм}^3$ в аноліті контролювали не лише залишковий вміст амонію, але й хлоридів. Як видно з рисунку 3.21 за 40 хвилин електролізу при густині струму всього $86,2 \text{ А/м}^2$ було відмічено значне зниження вмісту амонію у воді. При цьому на $30 - 50 \text{ мг/дм}^3$ знизився вміст хлоридів у воді. Очевидно, що окислені сполуки хлору частково призводили до окислення аміаку, а частково вилучались з розчину в наслідок дегазації у вигляді Cl_2 та ClO_2 .

Якщо судити по рисунку 3.21, то можна сказати, що у даному випадку концентрація хлоридів у мольному відношенні знижується повільніше, за концентрацію аміаку. Це може бути пов'язано з окисленням амонію киснем та перекисними сполуками, а також частковим переходом окислених сполук хлору в хлориди при окисленні аміаку.

З рисунку 3.21 видно, що з підвищенням концентрації амонію з 10 до 50 мг/дм^3 зростає інтенсивність окислення амонію. Так при вихідній концентрації 10 мг/дм^3 за 40 хвилин концентрація амонію знизилась на 9 мг/дм^3 (до 1 мг/дм^3). В такому ж об'ємі розчину та при тій же щільності струму ($86,2 \text{ А/м}^2$) в розчині з вихідною концентрацією амонію 50 мг/дм^3 його вміст за 40 хвилин знизився на 42 мг/дм^3 (до 8 мг/дм^3).

Це свідчить про те, що у другому випадку значна частина енергії витрачалась саме на окислення аміаку, тоді як у першому випадку енергія головним чином витрачалась на побічні процеси – окислення хлоридів, електроліз води, нагрівання розчинів й т.д.. Це підтверджують і дані по виходу за струмом окисненого аміаку (рис. 3.22) та витрати електроенергії (табл. 3.6) при збільшенні вмісту хлориду амонію у розчині. Якщо у другому випадку при концентрації амонію 50 мг/дм^3 швидкість його окислення була більш ніж у 4 рази вищою за швидкість окислення при 10 мг/дм^3 , то і вихід за струмом був так само вищий у 4 – 5 разів при концентрації амонію 50 мг/дм^3 порівняно з концентрацією 10 мг/дм^3 . Слід відмітити й зниження енергозатрат у 4 – 6 разів на окислення амонію при підвищенні його концентрації з 10 до 50 мг/дм^3 (табл. 3.6).

Слід відмітити, що при концентрації амонію у воді $10 - 50 \text{ мг/дм}^3$ суттєво знизився вихід за струмом по окисленому азоту (рис. 3.22), в порівнянні з концентрованим розчином NH_4Cl (табл. 3.5). Проте за концентрації амонію 50 мг/дм^3 при щільності струму $86,2 \text{ А/м}^2$ вихід за струмом значно вищий, в порівнянні з виходом при щільності струму 431 А/м^2 . У першому випадку вихід за струмом сягав 15 – 22 %, у другому – 3 – 5 %.

Досить високою була інтенсивність окислення амонію при його вихідній концентрації 100 мг/дм^3 (рис. 3.23). При густині струму $172,4 \text{ А/м}^2$ за 40 хв концентрація амонію знизилась на 90 мг/дм^3 , а за 50 хвилин амоній з води видалили повністю. При цьому вихід за струмом сягав 16 – 32 % (рис. 3.24), що значно вище, ніж при концентрації амонію 10 мг/дм^3 . В цілому при підвищенні концентрації амонію в 10 разів приблизно в стільки ж зростає швидкість його окислення та вихід за струмом (рис. 3.21 – 3.24).

Слід відмітити, що при зростанні концентрації сульфатів в аноліті до певної міри зростає й електропровідність (рис. 3.24). Проте в цьому випадку швидкість окислення амонію та вихід за струмом окисненого амонію знижується (рис. 3.23, 3.24), в той час як витрата електроенергії дещо зростає (табл. 3.6).

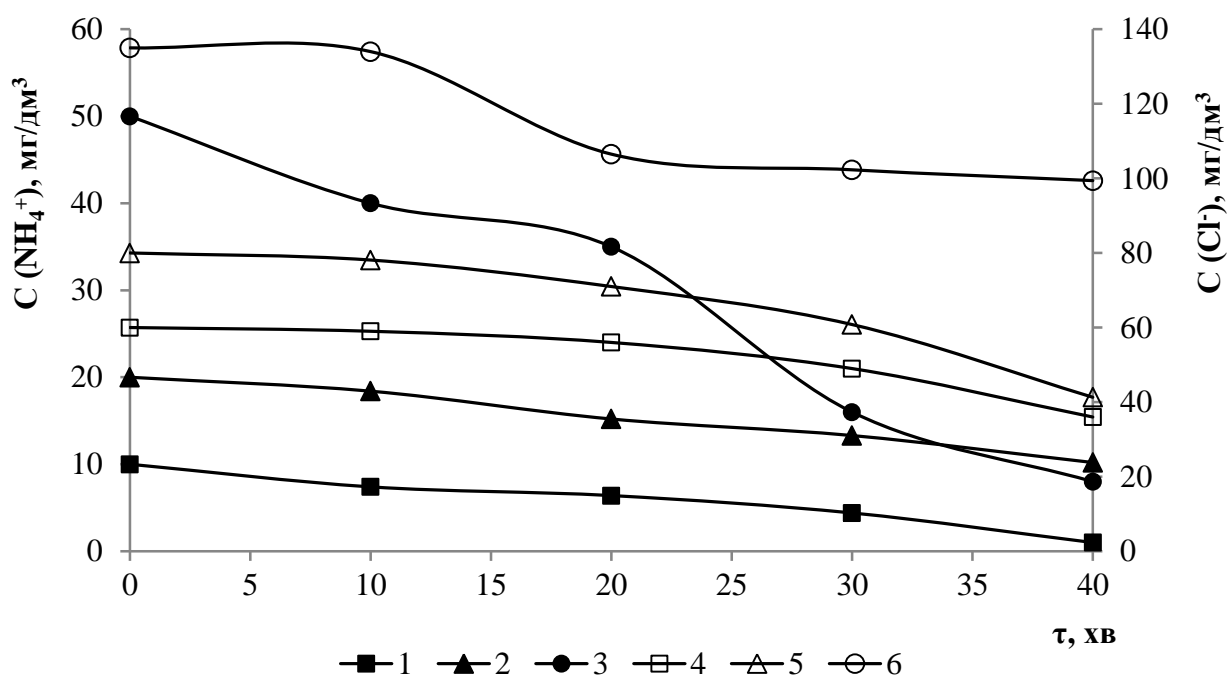


Рисунок 3.21 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3) та хлоридів (4; 5; 6) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $86,2 \text{ А/м}^2$, при вихідних концентраціях амонію та хлоридів відповідно, мг/дм^3 : 10; 60 (1; 4), 20; 80 (2; 5), 50; 135 (3; 6)

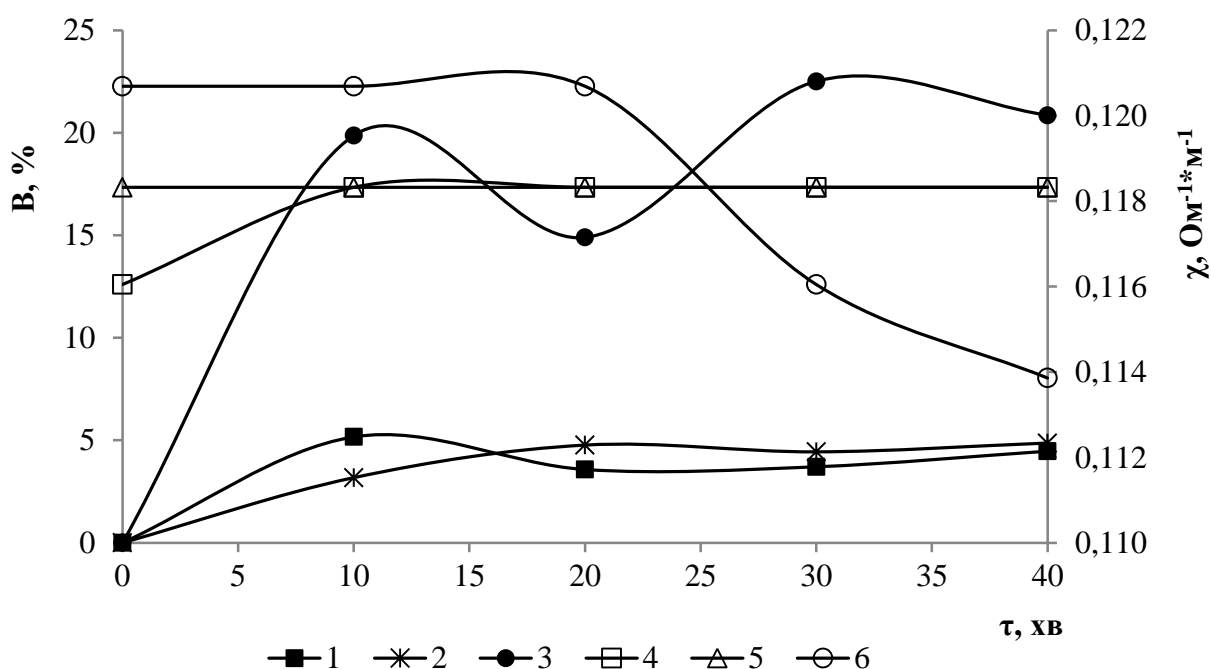


Рисунок 3.22 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2; 3) та питомої електропровідності (4; 5; 6) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $86,2 \text{ А/м}^2$, при вихідних концентраціях амонію та хлоридів відповідно, мг/дм^3 : 10; 60 (1; 4), 20; 80 (2; 5), 50; 135 (3; 6)

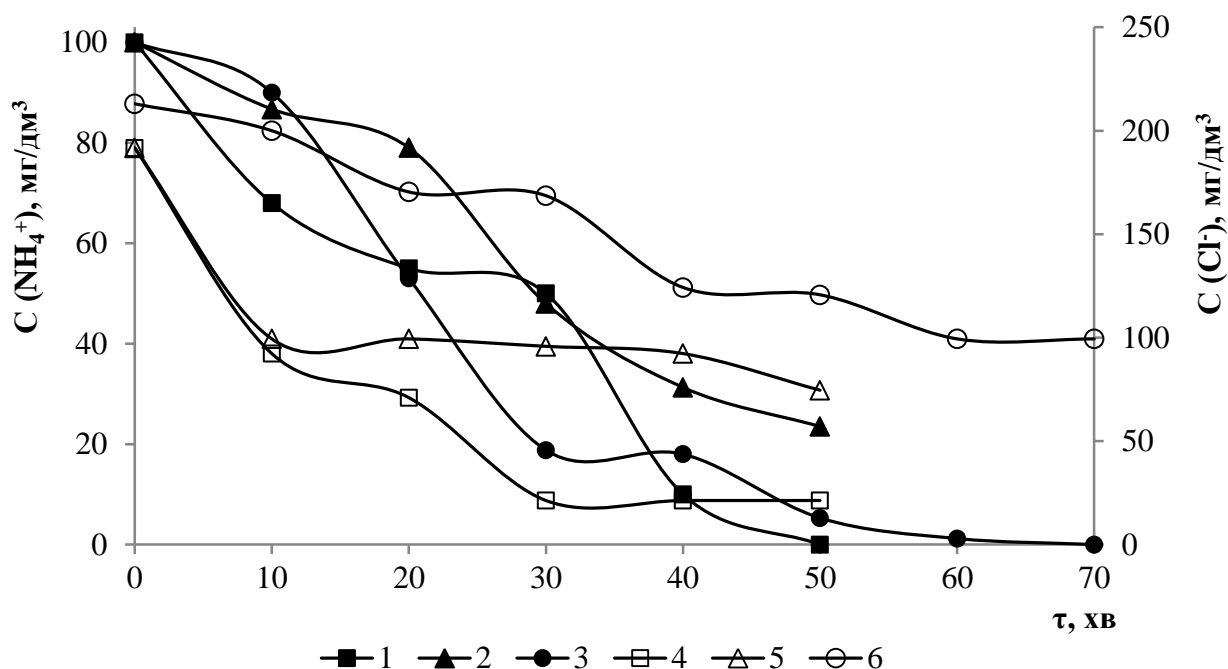


Рисунок 3.23 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3) та хлоридів (4; 5; 6) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу за щільності струму $172,4 \text{ А/м}^2$ при вихідній концентрації амонію 100 мг/дм^3 та концентрації сульфатів у розчині, мг/дм^3 : 16 (1; 4), 84 (2; 5), 150 (3; 6)

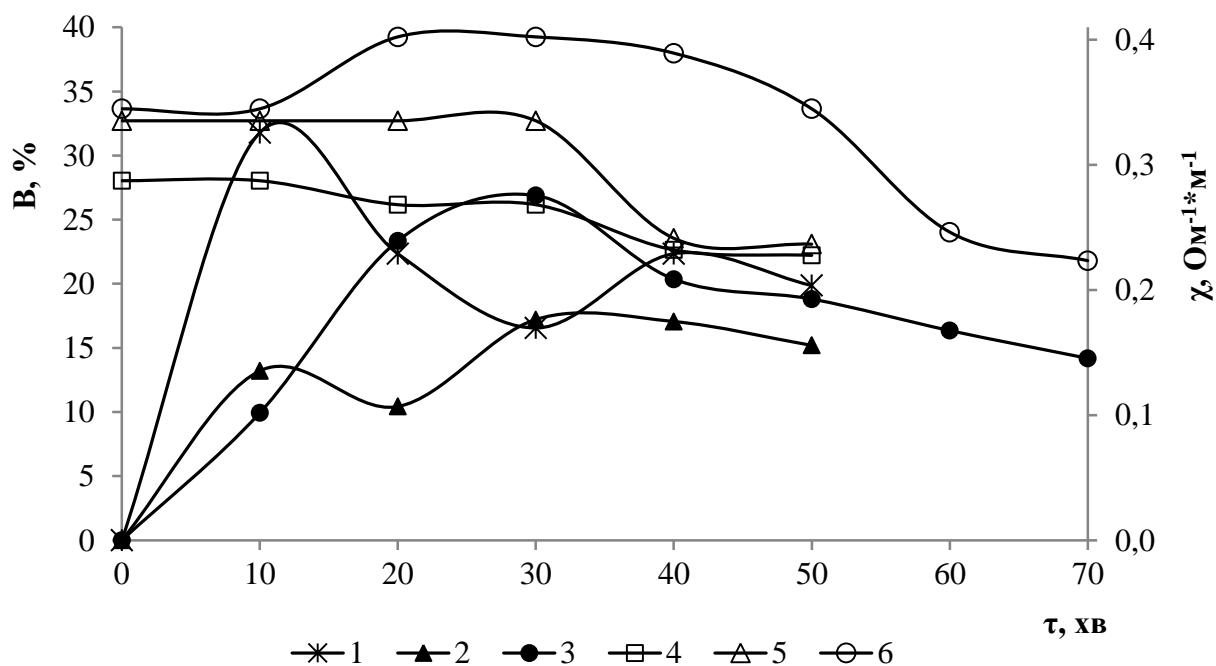


Рисунок 3.24 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2; 3) та питомої електропровідності (4; 5; 6) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $172,4 \text{ А/м}^2$, при вихідній концентрації амонію 100 мг/дм^3 та концентрації сульфатів у розчині, мг/дм^3 : 16 (1; 4), 84 (2; 5), 150 (3; 6)

Таблиця 3.6 – Залежність витрати електроенергії на окислення амонію у розчині NH_4Cl від складу розчину та часу електролізу

τ , хв.	Витрата електроенергії, кВт·год/г-екв					
	$\text{C}(\text{NH}_4^+)/\text{C}(\text{Cl}^-)$, мг/дм ³			$\text{C}(\text{NH}_4^+)/\text{C}(\text{Cl}^-)/\text{C}(\text{SO}_4^{2-})$, мг/дм ³		
	10/60	20/80	50/135	100/209/16	100/209/84	100/209/150
10	26,47	43,01	6,75	3,54	7,30	9,44
20	38,23	30,58	8,99	5,40	9,25	3,44
30	36,86	28,28	6,58	7,29	5,60	2,99
40	30,58	27,52	6,53	6,24	7,86	4,08
50				7,15	8,99	4,99
60						8,03
70						10,20

Зовсім низьким є вихід окислення амонію за струмом при концентраціях останнього на рівні 5 – 10 мг/дм³ (табл. 3.7). Як видно з таблиці, при проведенні електролізу у водопровідній воді, вміст хлоридів в якій сягає 19 – 59 мг/дм³, при додаванні у воду сульфатів у концентрації 100 – 300 мг/дм³, або доведенні концентрації хлоридів до 170 мг/дм³ іони амонію окислювались повністю вже через 10 – 20 хвилин при силі струму 0,2 А ($J = 172,4 \text{ А/м}^2$).

Але при концентрації амонію 10 мг/дм³ вихід за струмом сягав 8,44 %, а при концентрації амонію 5 мг/дм³ – 4,97 %. При цьому підвищення концентрації сульфатів у розчині не лише не впливало на ефективність окислення амонію, але й не сприяло суттєвому підвищенню електропровідності системи. Можливо це пов'язано із значним зростанням концентрації активного хлору (концентрації окислених сполук хлору) в аноліті, що призводило до втрати електропровідності мембрани.

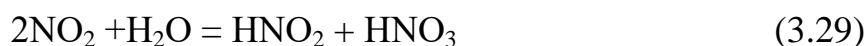
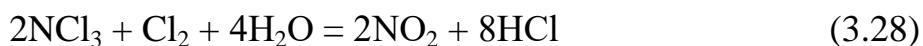
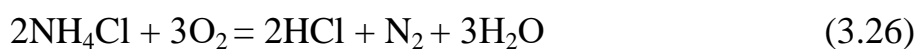
Щодо вмісту активного хлору, то у всіх дослідах його вміст зростав із часом електролізу й суттєво перевищував еквівалентну кількість окислених хлоридів. Очевидно це пов'язано з утворенням наряду з Cl_2 інших окислених сполук хлору, типу: ClO^- , ClO_2^- , ClO_2 , ClO_3^- . Саме цим можливо пояснити аномально високий вміст активного хлору у розчині та низький вихід за струмом при окисленні амонію.

Таблиця 3.7 – Зміна концентрації амонію, хлоридів, активного хлору та рН в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу NH_4Cl у розчині водопровідної води при додаванні в аноліт хлоридів (I) та сульфатів (II, III, IV) при концентрації луку в католіті 200 мг-екв/дм³

№	№ п/п	τ , хв.	Концентрація в аноліті, мг/дм ³ / мг-екв/дм ³				рН	I, А	U, В	B, %
			SO_4^{2-}	Cl^-	NH_4^+	Cl_2				
I	1	0	--	170,0	10,0	0,0 / 0,0	7,6	--	--	--
	2	10		170,0	1,5	96,0 / 2,7	6,0	0,2	52	8,44
	3	20		127,8	0,0	177,5 / 5,0	6,0	0,2	53	4,97
	4	35		106,5	0,0	255,6 / 7,2	5,0	0,2	51	0,00
	5	50		78,1	0,0	301,8 / 8,5	5,0	0,1	51	0,00
	6	65		53,25	0,0	284,0 / 8,0	5,0	0,1	53	0,00
II	1	0	100	59,0	5,0	0,0 / 0,0	8,0	--	--	--
	2	15		17,0	0,0	95,9 / 2,7	7,0	0,2	55	3,31
	3	30		14,2	0,0	177,5 / 5,0	7,0	0,1	51	0,00
	4	45		8,9	0,0	255,6 / 7,2	7,0	0,1	55	0,00
III	1	0	200	19,0	5,0	0,0 / 0,0	8,1	--	--	--
	2	15		14,2	0,0	18,5 / 0,52	7,0	0,2	52,5	3,31
	3	30		12,0	0,0	23,4 / 0,66	7,0	0,2	43,0	0,00
	4	45		4,8	0,0	35,5 / 1,00	7,0	0,2	52,5	0,00
IV	1	0	300	49,0	5,0	0,0 / 0,0	7,6	--	--	--
	2	10		42,6	0,0	60,4 / 1,7	7,0	0,2	52,0	4,97
	3	20		35,5	0,0	63,9 / 1,8	7,0	0,2	51,0	0,00
	4	35		42,6	0,0	67,5 / 1,9	7,0	0,2	51,0	0,00
	5	45		43,25	0,0	78,1 / 2,2	7,0	0,2	50,0	0,00
	6	55		28,4	0,0	117,2 / 3,3	7,0	0,0	52,0	0,00

Слід відмітити, що в усіх випадках при анодному окисленні амонію спостерігалось підкислення аноліту. Хоча, якщо врахувати, що католітом був розчин луку та при проведенні електролізу відбувалась постійна дифузія гідроксид аніонів із катодної області, то видається дивним суттєве зниження рН в аноліті. Адже на кожен молекулу активного хлору, що утворюється на аноді (реакція (3.11)) утворювались дві гідроксидні групи на катоді, які через аніонну мембрану врешті потрапляли в анодну область. Утворення протонів за реа-

кцією (3.8) відбувалось в еквівалентній кількості гідроксид аніонам в католіті. Лише при використанні хлориду амонію в розчині водопровідної води за концентрації амонію всього 5 мг/дм³ та при концентрації хлориду та сульфату натрію 150 – 450 мг/дм³ підкислення розчину було незначним, або малопомітним. В інших випадках спостерігалось зниження рН з 5,6 до 2,0 (табл. 3.5), що скоріш за все обумовлено окисленням амонію та переходом залишку хлористого водню у воду, наприклад:



Звичайно, кислотність розчину при цьому могла зростати суттєво, а рН падати значно нижче 2-х. Але слід врахувати, що при підкисленні розчину з нього видаляються внаслідок дегазації Cl_2 та ClO_2 , які утворюються за реакціями (3.11) та (3.16), хлористий водень та окисли азоту, що і забезпечує утримання рН середовища на рівні 2-х.

Враховуючи значний вклад хлоридів в процеси окислення амонію в дослідках, результати яких приведені на рисунках 3.21 – 3.24 та в таблицях 3.5 – 3.7 виникли певні сумніви, щодо використання методу в умовах, де концентрації хлоридів малі або вони відсутні зовсім. Тому в подальшому проводили дослідження при використанні сульфату амонію.

3.4.2 Окислення сульфату амонію у двокамерному електролізері

Вивчення окислення амонію при додаванні сульфату амонію в аноліт проводили при концентраціях амонію від 10 до 40 мг/дм³ (рис. 3.25). Як видно з рисунку окислення амонію відбувається достатньо інтенсивно і без додавання хлоридів в аноліт. При цьому за 0,5 години концентрація амонію в пробі знижується на 7,0 мг/дм³ при початковій його концентрації 10 мг/дм³ при

щільності струму всього $86,2 \text{ A/m}^2$. Тобто за 30 хвилин окислюється до 70 % амонію, що присутній у воді.

При вихідній концентрації амонію 20 мг/дм^3 його кількість знижується на 8 мг/дм^3 за 30 хвилин при тій же щільності струму. Очевидно це пов'язано із витратою електрики, яка в обох випадках сягала $0,71 \text{ A}\cdot\text{год/дм}^3$. Тобто при однаковій витраті електрики ми отримали приблизно однакову кількість окисленого амонію – 7 та 8 мг/дм^3 . Дещо більша конверсія амонію у другому випадку обумовлена більшою початковою концентрацією амонію в розчині та дещо вищим виходом за струмом окисленого амонію (рис. 3.26).

При підвищенні щільності струму до $172,4 \text{ A/m}^2$ та витрати електрики до $1,42 \text{ A}\cdot\text{год/дм}^3$ за 0,5 години було окислено $11,2 \text{ мг/дм}^3$ амонію при вихідній концентрації 30 мг/дм^3 та 12 мг/дм^3 при початковій концентрації амонію 40 мг/дм^3 . Очевидно, що з підвищенням концентрації амонію до певної міри зростає вихід за струмом, але із збільшенням щільності струму даний показник падає.

В усіх випадках відмічено зниження рН середовища в аноліті із часом електролізу. Обумовлено це розкладом амонію та переходом в розчин сірчаної кислоти та можливим утворенням діоксиду азоту, який також спричиняє підкислення води. Електропровідність розчину в усіх випадках була невисокою, що обумовлено невисокими концентраціями солі в аноліті та луку в католіті.

Слід відмітити, що в даному випадку швидкість окислення амонію при його вихідних концентраціях $10 - 40 \text{ мг/дм}^3$ навіть дещо вища в порівнянні з окисленням хлориду амонію за тих же концентрацій при щільності струму $86,2 \text{ A/m}^2$.

Окислення амонію при його вихідних концентраціях в аноліті $10 - 40 \text{ мг/дм}^3$ проходить швидше у разі розчинення сульфату амонію у водопровідній воді (рис. 3.27; 3.28). Практично у всіх випадках за 45 – 90 хвилин відбувалося повне окислення амонію при щільності струму $86,2 \text{ A/m}^2$. В усіх випадках вихід за струмом окисленого амонію був відносно невисоким, але все ж був вищим, ніж у дистильованій воді.

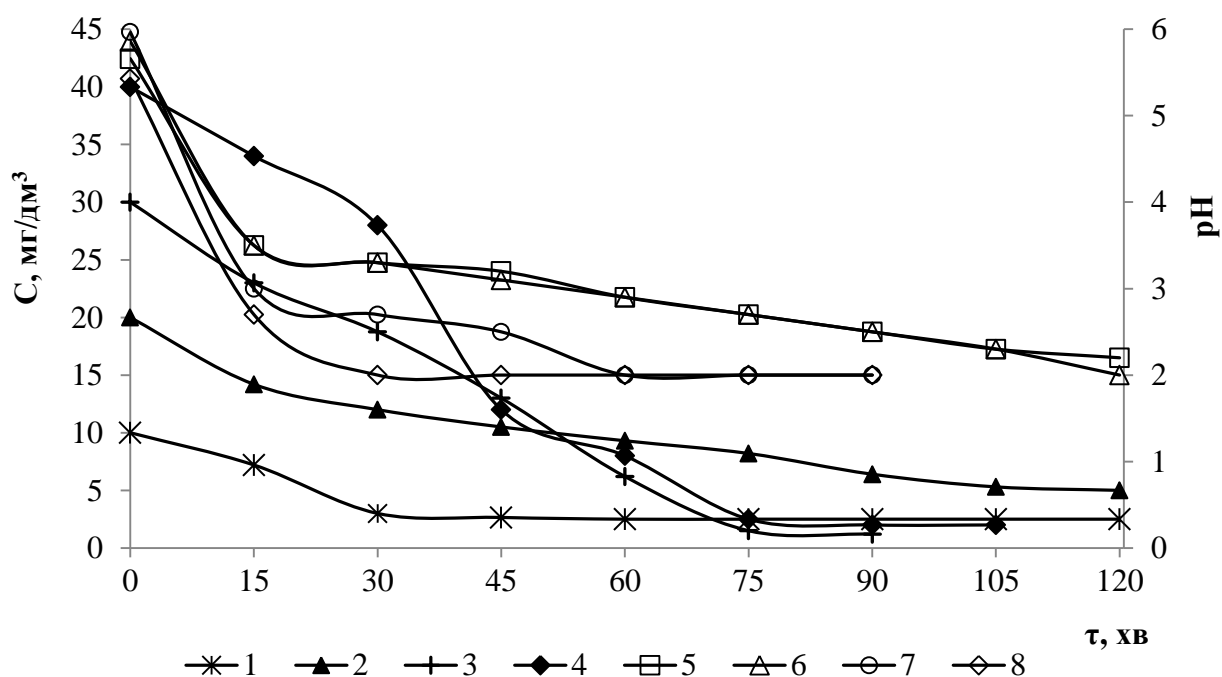


Рисунок 3.25 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3; 4) та рН (5; 6; 7; 8) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $86,2 \text{ A/m}^2$ (1; 2; 5; 6) та $172,4 \text{ A/m}^2$ (3; 4; 7; 8) при вихідних концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у розчині дистильованої води, mg/dm^3 : 10 (1; 5), 20 (2; 6), 30 (3; 7), 40 (4; 8)

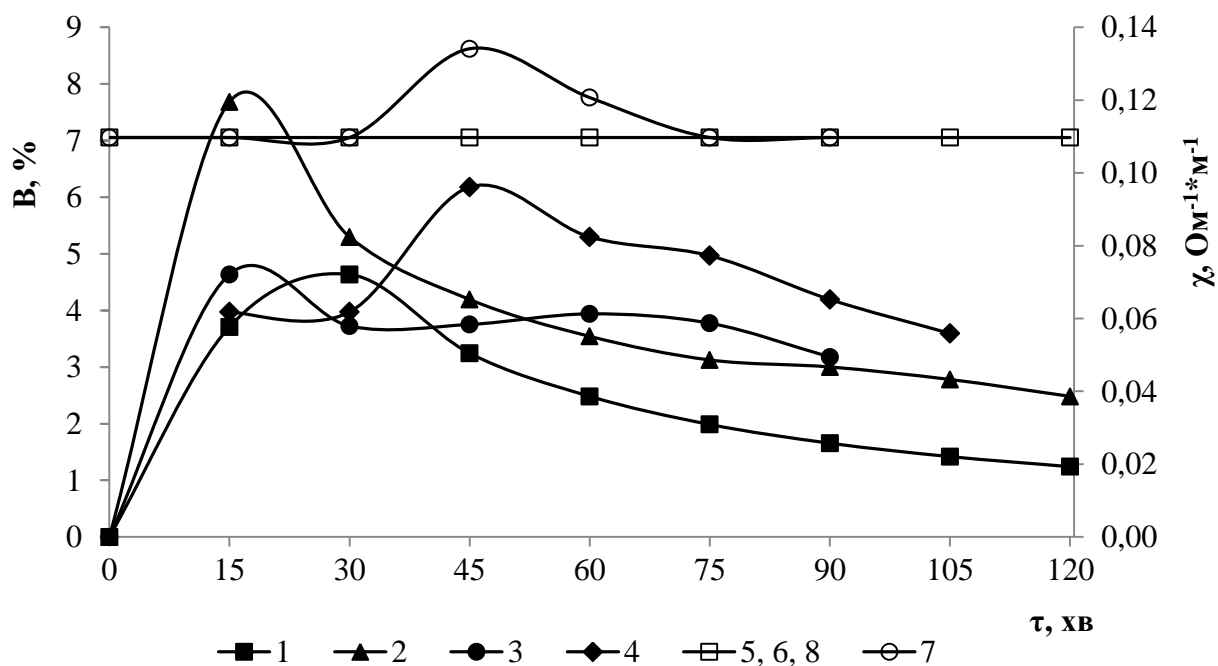


Рисунок 3.26 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2; 3; 4) та питомої електропровідності (5; 6; 7; 8) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $86,2 \text{ A/m}^2$ (1; 2; 5; 6) та $172,4 \text{ A/m}^2$ (3; 4; 7; 8) при вихідних концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у розчині дистильованої води, mg/dm^3 : 10 (1; 5), 20 (2; 6), 30 (3; 7), 40 (4; 8)

Крім того вихід за струмом зростає із підвищенням концентрації амонію, а витрата електроенергії знижувалась (табл. 3.8). Значного підвищення електропровідності розчинів у водопровідній воді в порівнянні з дистильованою відмічено не було (рис. 3.28).

Якщо врахувати хімічний склад водопровідної води, то можна сказати, що в даному випадку вона містить іони кальцію в концентрації $\sim 3,1 - 3,3$ мг-екв/дм³, магнію $- 0,8 - 1,2$ мг-екв/дм³, гідрокарбонати в концентрації $3,9 - 4,5$ мг-екв/дм³, сульфати та хлориди в концентраціях від 15 до 50 мг/дм³.

Очевидно, що гідрокарбонати забезпечили нейтральні значення рН в вихідних розчинах сульфату амонію. Проте досить швидко в процесі електролізу рН анолітів знижувався до $6,1 - 2,0$ (рис. 3.27).

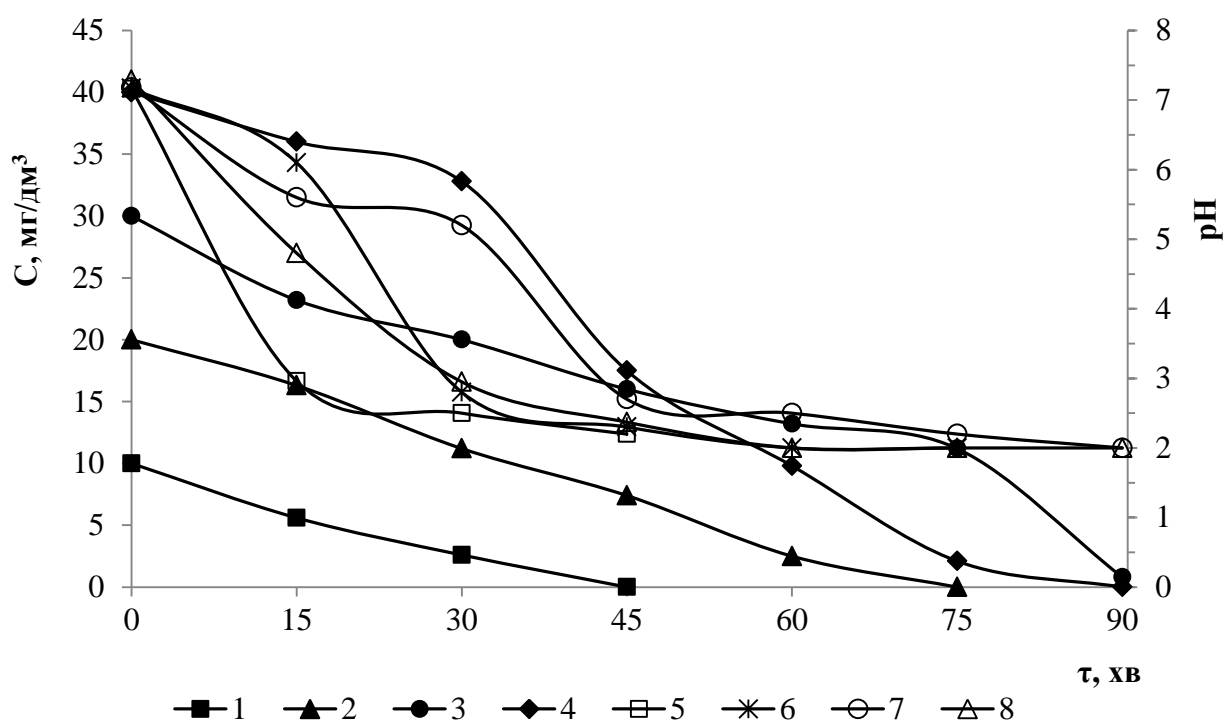


Рисунок 3.27 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3; 4) та значення рН (5; 6; 7; 8) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $86,2 \text{ А/м}^2$ при вихідних концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у розчині водопровідної води, мг/дм³: 10 (1; 5), 20 (2; 6), 30 (3; 7), 40 (4; 8)

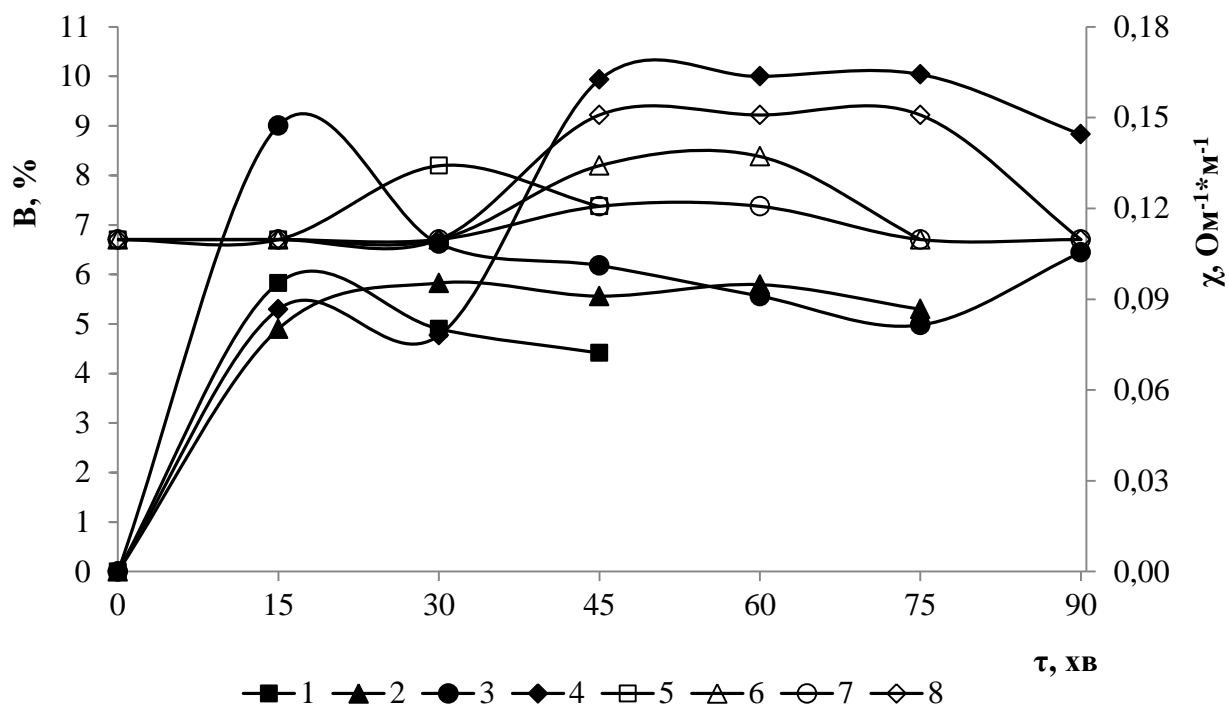


Рисунок 3.28 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2; 3; 4) та питомої електропровідності (5; 6; 7; 8) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $86,2 \text{ А/м}^2$ при вихідних концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у розчині водопровідної води, мг/дм^3 : 10 (1; 5), 20 (2; 6), 30 (3; 7), 40 (4; 8)

Таблиця 3.8 – Залежність витрати електроенергії на окислення амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ від складу розчину та часу електролізу

τ, хв.	Витрата електроенергії, кВт·год/г-екв				
	C(NH ₄ ⁺) у дистильованій воді, мг/дм ³			C(NH ₄ ⁺) у водопровідній воді, мг/дм ³	
	10	50	90	10	90
15	39,75	7,73	4,31	25,30	13,76
30	31,80	12,14	5,63	24,61	4,13
45	45,43	13,34	5,20	30,36	4,53
60	59,37	16,19	5,97		5,07
75	74,21		8,53		5,98
90	89,05		11,14		8,20
105	103,89		14,47		14,25
120	118,73		20,01		

Іони жорсткості навряд чи впливали на окисно-відновні процеси в аноліті. Можливо певне прискорення процесу пов'язано з присутністю хлоридів у водопровідній воді та з їх окисненням у кислому та слабнокислому середовищі. Тим більше, що у дистильованій воді концентрацію амонію вдалось знизити лише до $1,2 - 2,5 \text{ мг/дм}^3$. У водопровідній воді амоній окислювався повністю.

Проте при використанні розчинів сульфату амонію у дистильованій воді з концентраціями амонію $50 - 120 \text{ мг/дм}^3$ при проведенні електролізу в двокамерному електролізері при щільності струму $172,4 \text{ А/м}^2$ було досягнуто повного окислення амонію за $1 - 2,5$ години (рис. 3.29). вихід за струмом окисленого амонію сягав $8 - 31 \%$.

В даному випадку підвищення інтенсивності окислення амонію очевидно обумовлено концентраційним фактором та підвищенням електропровідності розчинів. На кривих, що описують зміну напруги (рис. 3.30) в процесі електролізу видно явно виражені зони зниження напруги та підвищення електропровідності. Це обумовлено збільшенням кількості заряджених часток в аноліті на початку процесу та зниженням їх при його закінченні, що пов'язано як з окисненням іонів амонію, так і з можливим видаленням з води оксидів азоту.

При окисненні сульфату амонію у водопровідній воді з концентрацією амонію 90 мг/дм^3 процес проходив швидше, ніж у випадку з розчином у дистильованій воді (рис. 3.29 та 3.31), а вихід за струмом сягав $6,6 - 16,2 \%$ (рис. 3.32). При цьому розчин амонію у водопровідній воді мав вищу електропровідність, ніж розчин амонію у дистильованій воді.

Слід відмітити, що витрата електроенергії на окислення амонію зменшувалась при збільшенні концентрації амонію у розчині, але не мала значної різниці при використанні дистильованої та водопровідної води (табл. 3.8).

Якщо допустити, що саме незначна концентрація хлоридів у аноліті каталізує процес окислення амонію, то для поступового дозування хлоридів в анодну камеру їх можна додавати в католіт, звідки вони разом з гідроксид аніонами проходять через аніонну мембрану в анодну камеру.

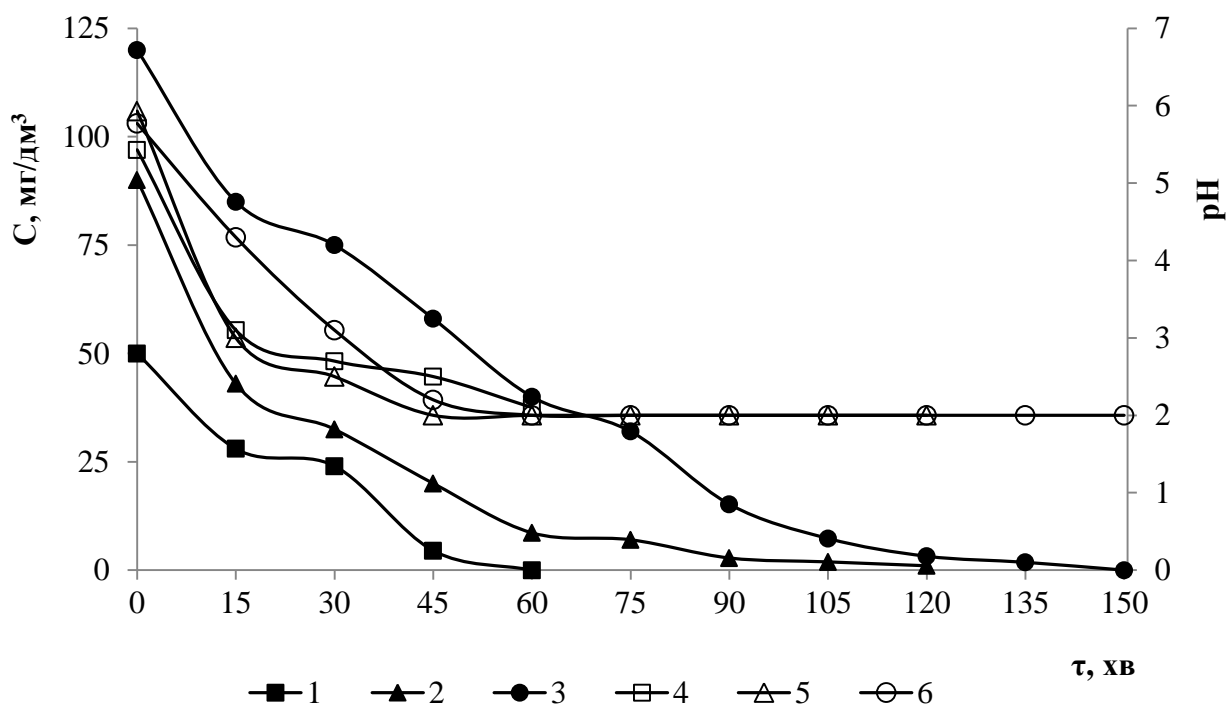


Рисунок 3.29 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3) та значення рН (4; 5; 6) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $172,4 \text{ A/m}^2$ при вихідних концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у розчині дистильованої води, mg/dm^3 : 50 (1; 4), 90 (2; 5), 120 (3; 6)

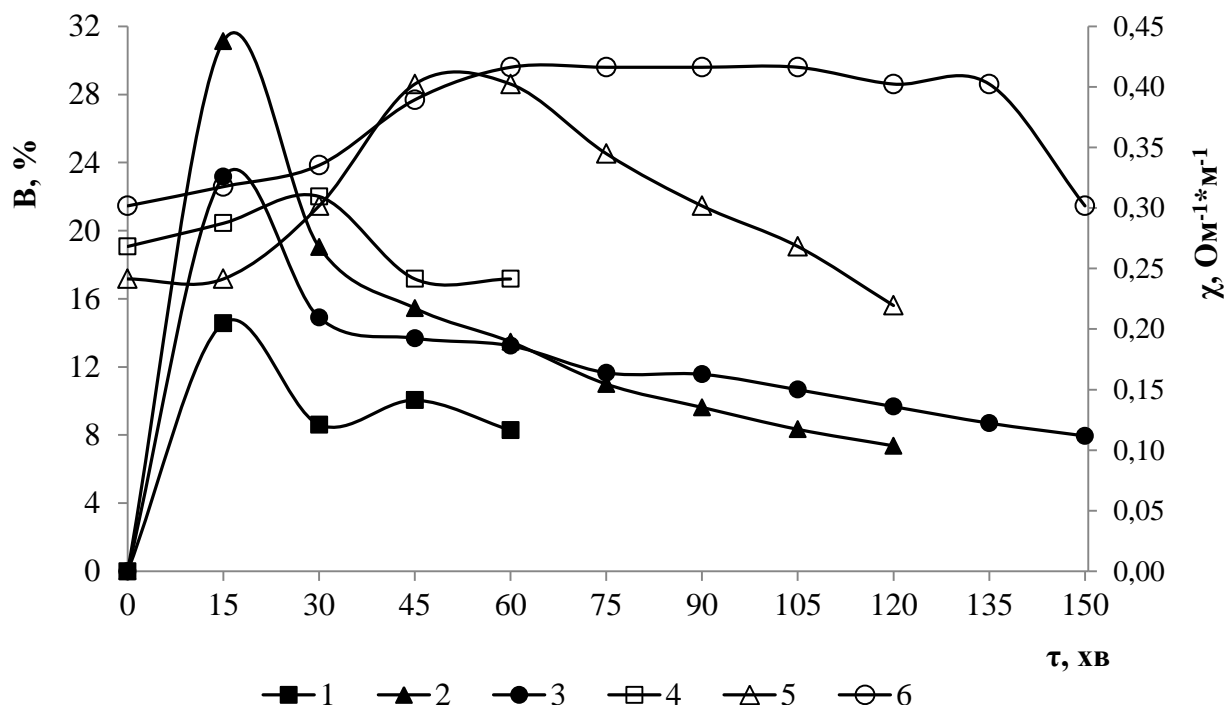


Рисунок 3.30– Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2; 3) та питомої електропровідності (4; 5; 6) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $172,4 \text{ A/m}^2$ при вихідних концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у розчині дистильованої води, mg/dm^3 : 50 (1; 4), 90 (2; 5), 120 (3; 6)

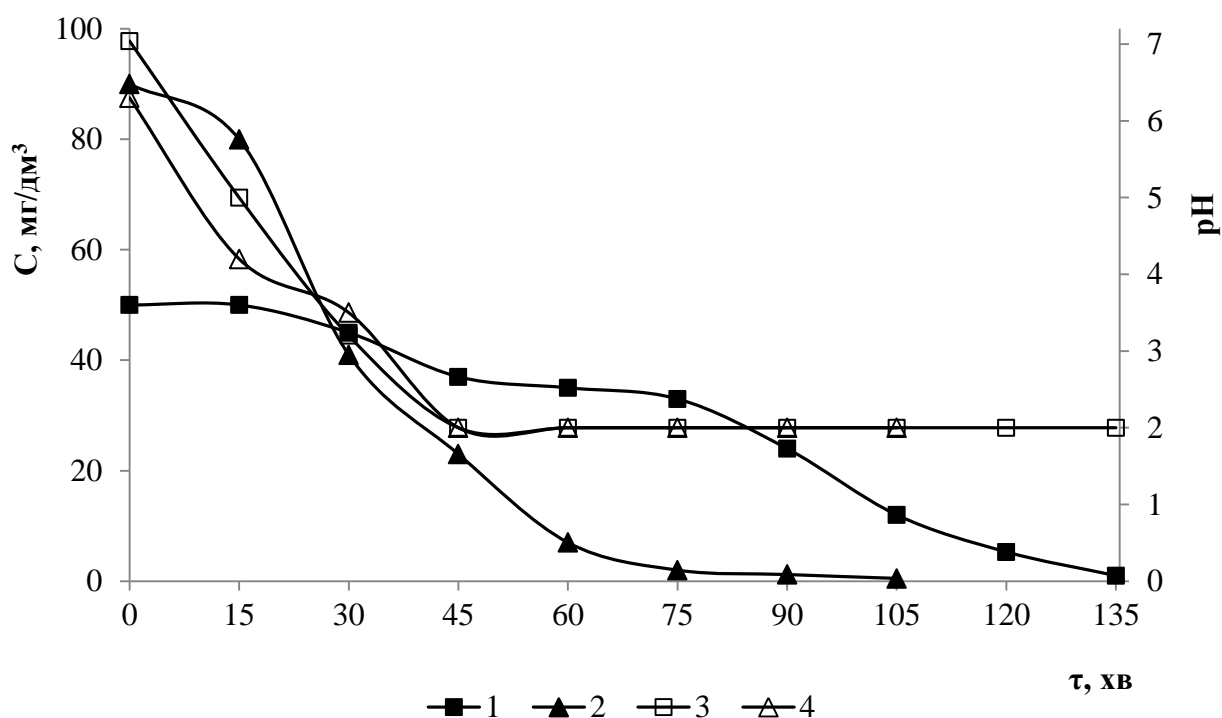


Рисунок 3.31 – Залежність концентрації амонію (1; 2) та значення рН (3; 4) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $172,4 \text{ A/m}^2$ при вихідних концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у розчині водопровідної води, mg/dm^3 : 50 (1; 3), 90 (2; 4)

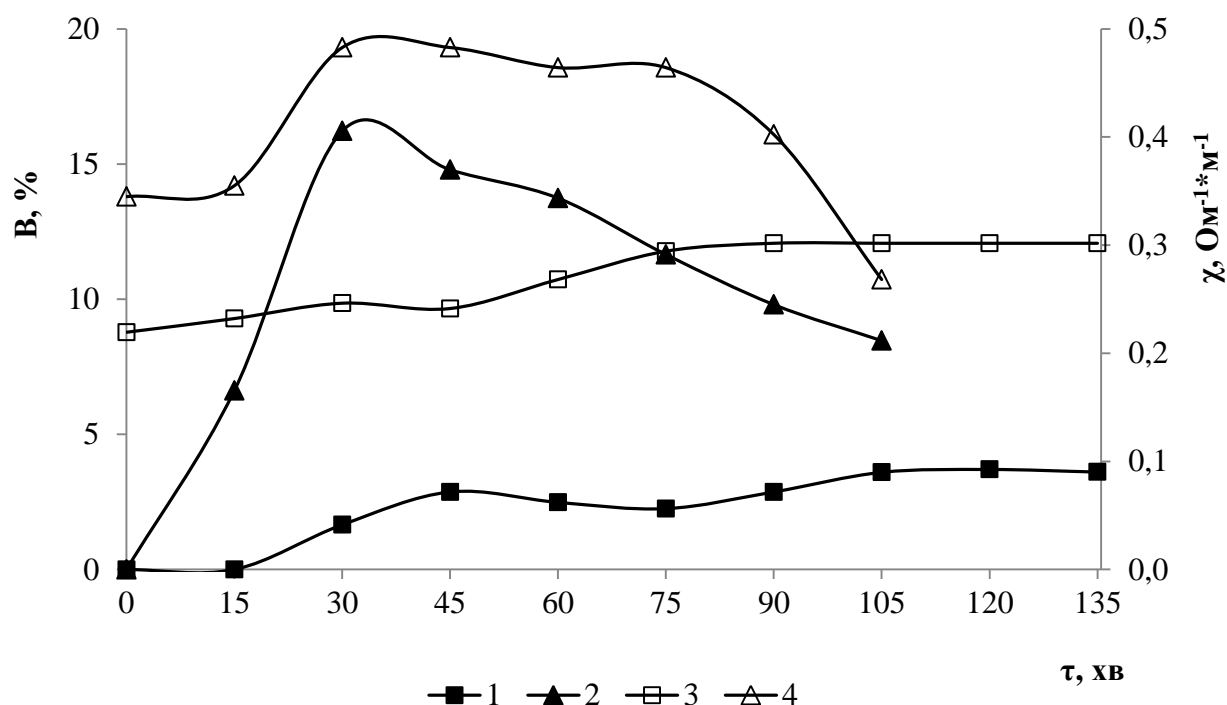


Рисунок 3.32 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2) та питомої електропровідності (3; 4) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $172,4 \text{ A/m}^2$ при вихідних концентраціях амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у розчині водопровідної води, mg/dm^3 : 50 (1; 3), 90 (2; 4)

Очевидно утворення окислених сполук хлору все таки сприяє прискоренню непростих процесів окислення амонію. А зростання концентрації сульфатів, в той же час, дещо сповільнює деструкцію аміаку. Можливо це пов'язано із проходженням побічної реакції – утворенням на аноді персульфату аніонів. Персульфат аніони практично не окислюють амоній, що призводить до певного сповільнення процесу деструкції аміаку електролізом.

Результати окислення сульфату амонію розчиненого у дистильованій та водопровідній воді електролізом в аноліті приведені на рисунку 3.33 та 3.34. Як видно з рисунку додавання в католіт хлоридів в концентрації 30 мг/дм^3 не призводять до суттєвого прискорення процесу окислення амонію. Більше того, з даного дослідження видно, що немає суттєвої різниці у швидкості окислення амонію між розчином у дистильованій та водопровідній воді. Немає різниці в динаміці зміни рН розчинів та виходу окисленого амонію за струмом (рис. 3.34).

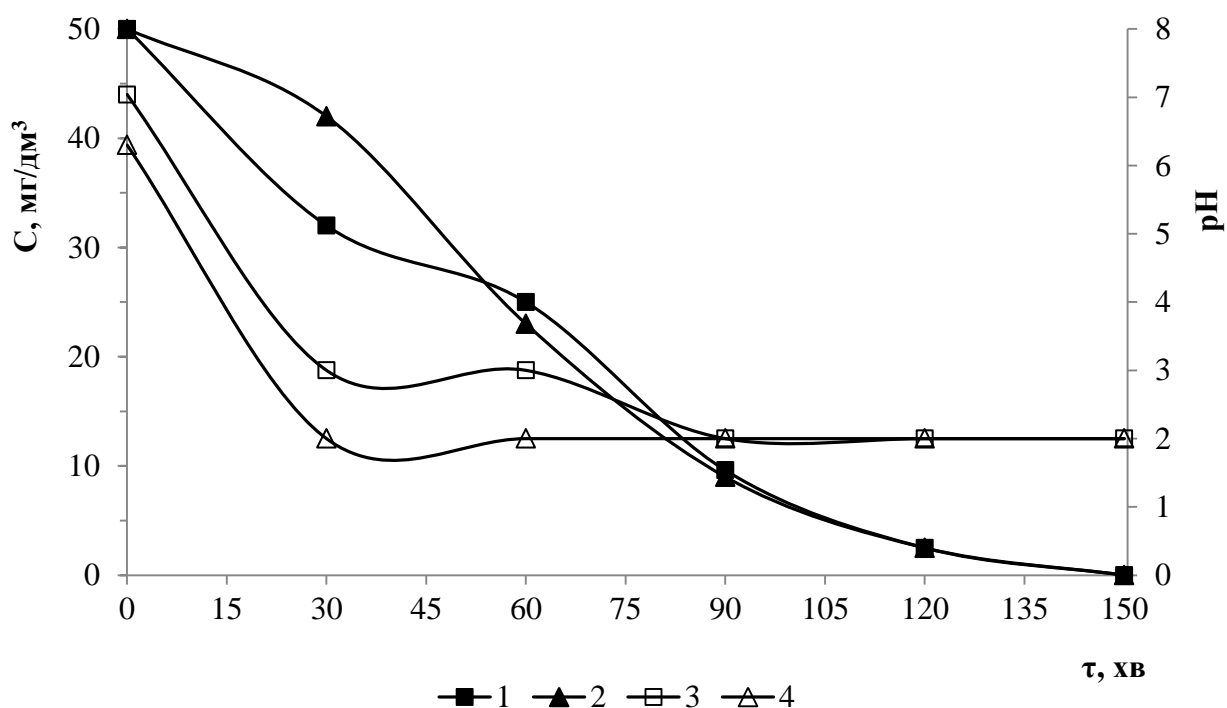


Рисунок 3.33 – Залежність концентрації амонію (1; 2) та значення рН (3; 4) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $172,4 \text{ А/м}^2$, при вихідній концентрації амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ 50 мг/дм^3 у розчині дистильованої (1; 3) та водопровідної (2; 4) води, при концентрації $[\text{Cl}^-] = 30 \text{ мг/дм}^3$ у катодній камері

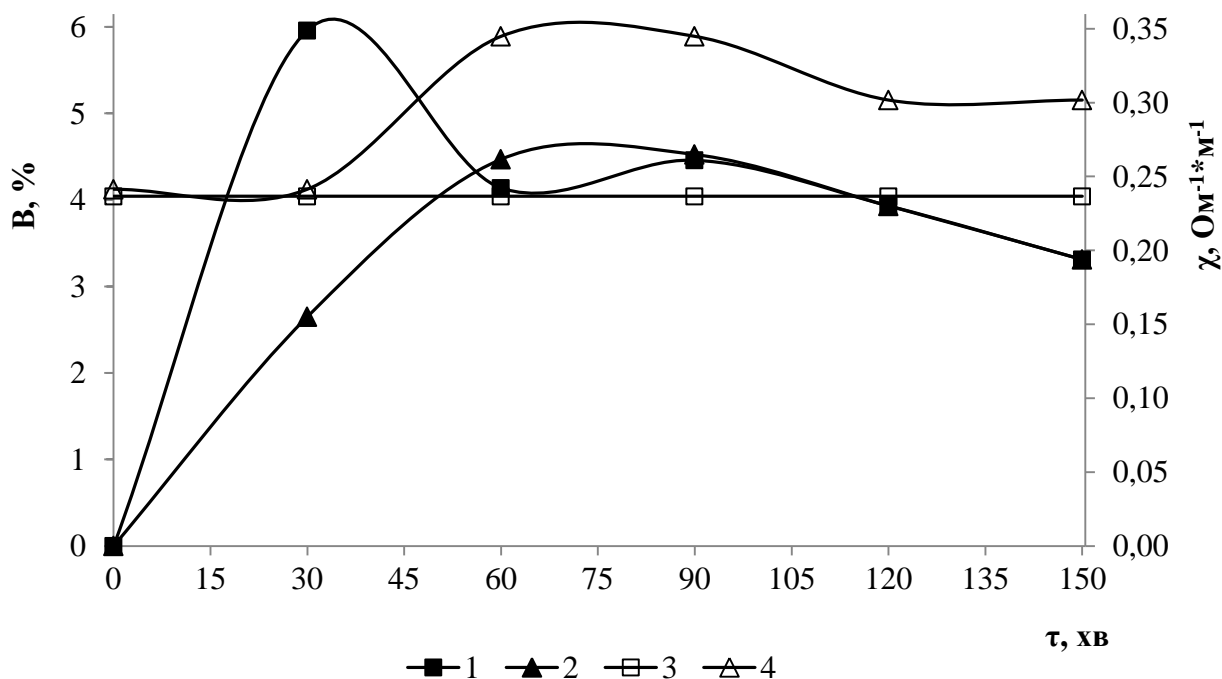


Рисунок 3.34 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2) та питомої електропровідності (3; 4) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $172,4 \text{ А/м}^2$, при вихідній концентрації амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ 50 мг/дм^3 у розчині дистильованої (1; 3) та водопровідної (2; 4) води, при концентрації $[\text{Cl}^-] = 30 \text{ мг/дм}^3$ у катодній камері

Єдиною перевагою процесу окислення у водопровідній воді є вища електропровідність системи, що сприяє зниженню енергозатрат на окислення амонію.

3.4.3 Оцінка ефективності окислення розчинів аміаку в аноліті двокамерного електролізера

Враховуючи значний рівень підкислення розчинів, що містили амоній при окисленні їх в анодній камері двокамерного електролізера, а також враховуючи значний запас лужності природних вод ми провели ряд дослідів з використанням модельних розчинів аміаку у водопровідній воді. Розчини аміаку у водопровідній воді з концентраціями $5 - 50 \text{ мг/дм}^3$ мали початкові значення рН на рівні $8,02 - 8,95$.

Цікаво, що при невисоких концентраціях аміаку в розчинах ($5 - 15 \text{ мг/дм}^3$) він окислювався досить швидко, не дивлячись на високі зна-

чення рН на початковому етапі окислення. При концентрації амонію на рівні 30 мг/дм^3 його окислення при щільності струму $86,2 \text{ А/м}^2$ проходило протягом 2 годин (рис. 3.35). В усіх випадках кінцеві значення рН знижувались – при концентрації амонію 5 мг/дм^3 до 5,7, при концентрації 15 мг/дм^3 – до 2,5, при концентрації 30 мг/дм^3 – до 2,3.

Пояснити підкислення розчинів просто деструкцією іонів амонію в даному випадку неможливо. Очевидно, що підкислення в даній системі можливе лише за рахунок утворення кислих продуктів при окисленні азоту.

Відомо, що еквівалентно кількості протонів, які утворюються на аноді при окисленні води, або кількості кислих продуктів, що утворюються при трансформації активного хлору, отриманого при окисленні хлоридів утворюється відповідна кількість гідроксид аніонів на катоді. А заповнення катодної камери $0,05 \text{ Н}$ розчином NaOH забезпечує ефективну дифузію гідроксид аніонів в анодну область. Тому в даному випадку підкислення аноліту можна пояснити утворенням діоксиду азоту та нітратів, що підтверджується даними представленими в таблиці 3.9. Щодо виходу за струмом, то враховуючи складність процесу окислення амонію, він був невисоким (рис. 3.36). Як і у попередніх випадках електропровідність розведених розчинів була невисокою.

Таблиця 3.9 – Зміна концентрації нітратів, утворених в результаті окислення амонію в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) при різній початковій концентрації амонію (NH_4OH) у водопровідній воді ($[\text{Cl}^-] = 17 \text{ мг/дм}^3$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 15 \text{ мг/дм}^3$), при зміні вмісту хлоридів в католіті та при концентрації луку в католіті 50 мг-екв/дм^3 ($0,05 \text{ Н}$)

№ п/п	τ , хв	I, А	Концентрація $[\text{Cl}^-]$ в католіті, мг/дм^3	Концентрація в аноліті, мг/дм^3			$m_{\text{теор}}$ (NO_3^-), мг	$m_{\text{практ}}$ (NO_3^-), мг	В, %
				$[\text{NH}_4^+]$ поч	$[\text{NH}_4^+]$ кінц	$[\text{NO}_3^-]$			
1	120	0,1	0,0	30	1,0	66,0	6,99	4,62	66,1
2	270	0,2	0,0	50	0,0	118,0	12,06	8,26	68,5
3	210	0,2	0,0	50	8,0	145,0	10,13	10,13	100,0
4	210	0,2	10	50	8,0	145,0	10,13	10,13	100,0
5	210	0,2	20	50	6,0	151,2	10,61	10,58	99,8
6	240	0,2	50	50	0,0	172,0	12,06	12,04	99,9

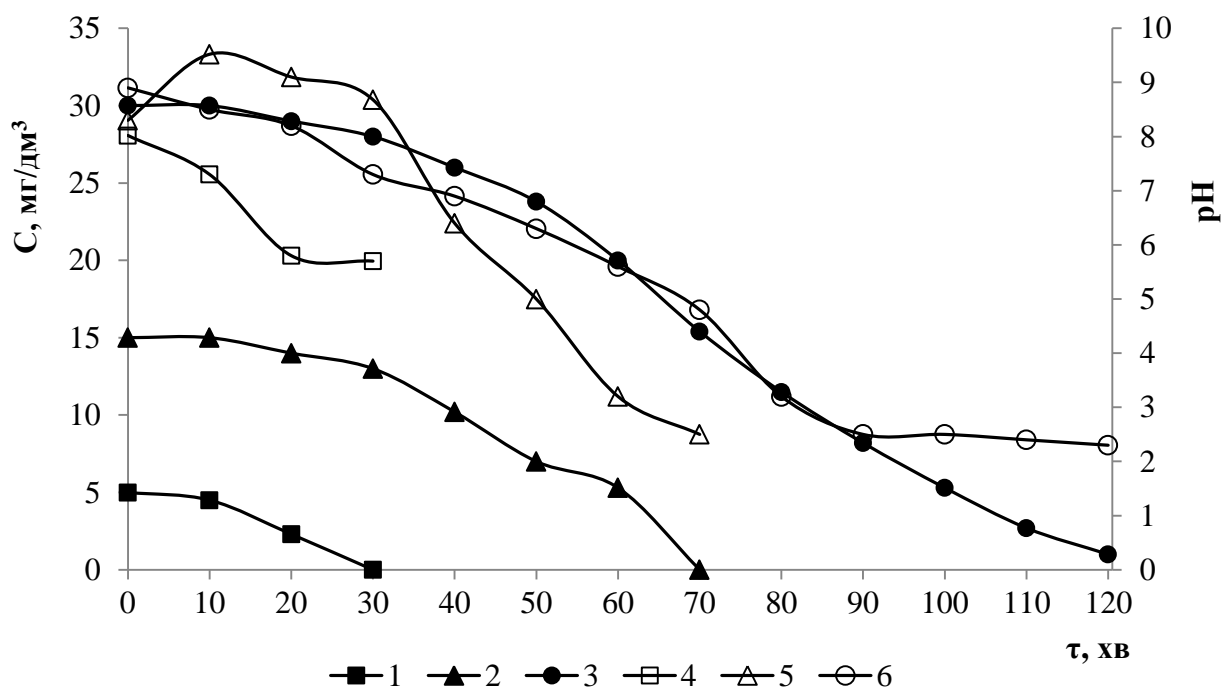


Рисунок 3.35 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3) та значення рН (4; 5; 6) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $86,2 \text{ А/м}^2$ при вихідних концентраціях амонію (NH_4OH) у розчині водопровідної води, мг/дм^3 : 5 (1; 4), 15 (2; 5), 30 (3; 6)

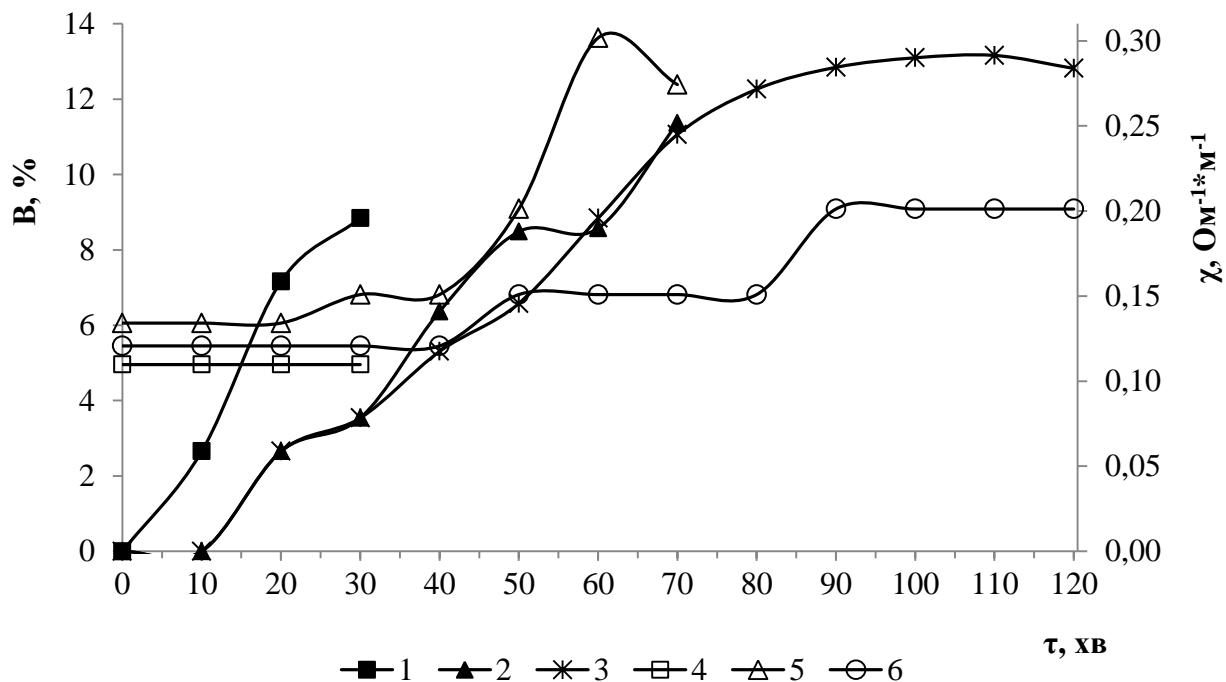


Рисунок 3.36 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2; 3) та питомої електропровідності (4; 5; 6) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $86,2 \text{ А/м}^2$ при вихідних концентраціях амонію (NH_4OH) у розчині водопровідної води, мг/дм^3 : 5 (1; 4), 15 (2; 5), 30 (3; 6)

При використанні розчину аміаку у водопровідній воді з концентрацією 50 мг/дм^3 остаточно визначено вплив хлоридів на інтенсивність окислення амонію. При підвищенні концентрації хлоридів з 17 мг/дм^3 (концентрація у вихідній водопровідній воді) до 50 та 100 мг/дм^3 час повного окислення аміаку скоротився з 4-х до 2-х годин (рис. 3.37), а вихід за струмом зріс із $1,5 - 6,36 \%$ до $11,0 - 15,3 \%$ (рис. 3.38). Також підтверджується зменшення витрати електроенергії із збільшенням вмісту хлоридів у розчині (табл. 3.10).

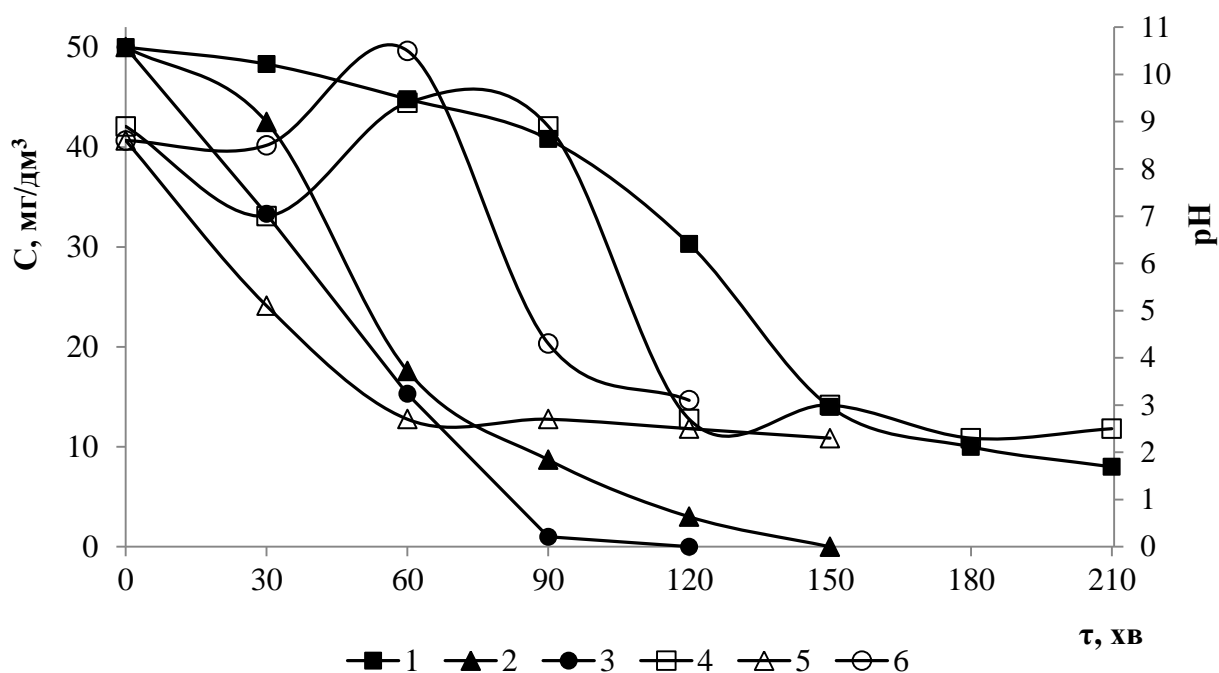


Рисунок 3.37 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3) та значення pH (4; 5; 6) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $172,4 \text{ А/м}^2$ при вихідній концентрації амонію (NH_4OH) 50 мг/дм^3 та концентрації хлоридів, мг/дм^3 : 17 (1; 4), 50 (2; 5), 100 (3; 6) у розчині водопровідної води

Таблиця 3.10 – Залежність витрати електроенергії на окислення амонію у розчині NH_4OH у водопровідній воді від складу розчину та часу електролізу

τ, хв.	Витрата електроенергії, кВт·год/г-екв			
	$\text{C}(\text{NH}_4^+)/\text{C}(\text{Cl}^-)$, мг/дм ³		$\text{C}(\text{NH}_4^+)/\text{C}(\text{SO}_4^{2-})$, мг/дм ³	
	50/17	50/100	50/30	50/100
30	98,21	7,27	16,70	22,77
60	58,38	6,12	22,56	18,21
90	44,55	7,43	21,18	24,84
120	27,74	12,14	18,21	
150	18,97		22,52	

При підвищенні вмісту хлоридів в католіті від 10 до 90 мг/дм³ (рис. 3.39) час окислення суттєво не змінився, а вихід за струмом окисленого азоту зростає з 1,77 – 5,89 % до 5,52 – 8,83 % (рис. 3.40). Електропровідність системи, як і у всіх попередніх випадках була невисокою.

Слід відмітити, що при додаванні сульфатів в катодну та анодну області швидкість окислення амонію суттєво сповільнювалась (рис. 3.41), а витрата електроенергії зростала (табл. 3.10).

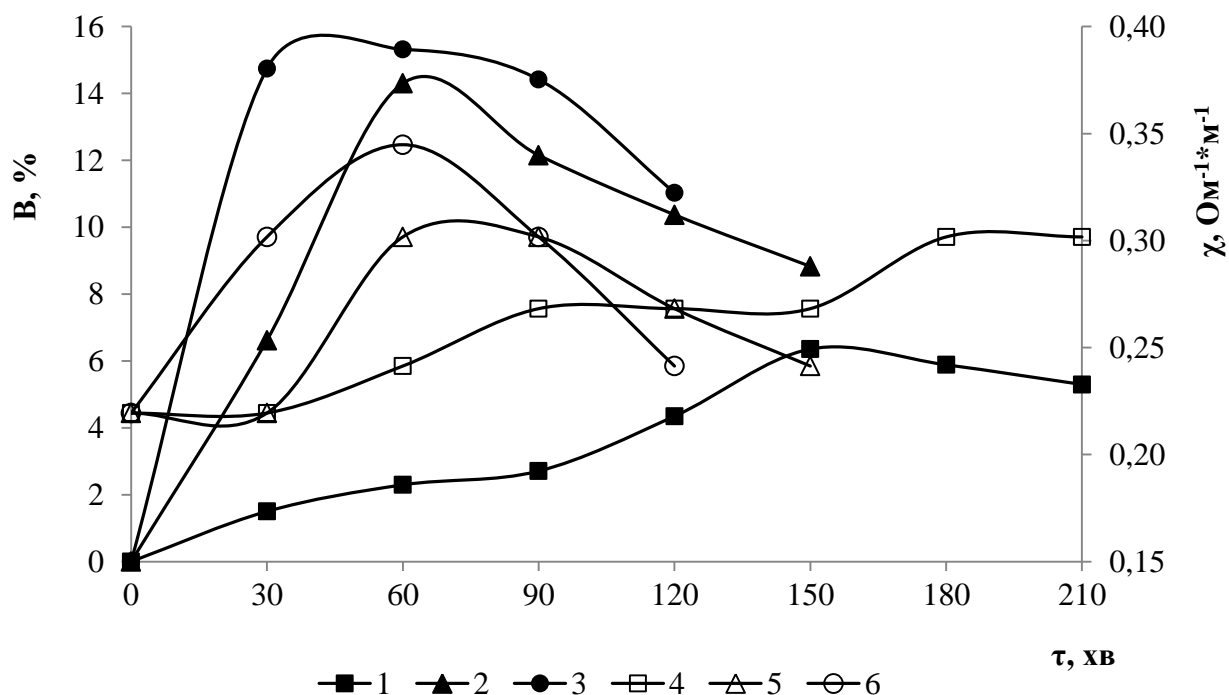


Рисунок 3.38 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2; 3) та питомої електропровідності (4; 5; 6) в двокамерному електродолізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму 172,4 А/м² при вихідній концентрації амонію (NH₄OH) 50 мг/дм³ та концентрації хлоридів, мг/дм³: 17 (1; 4), 50 (2; 5), 100 (3; 6) у розчині водопровідної води

Лише при мінімальній концентрації сульфатів у катодній області – 30 мг/дм³ амоній окислювався повністю за 4,5 години. В усіх інших випадках за 1,5 години концентрація амонію при щільності струму 86,2 А/м² знижувалась до 5 – 16 мг/дм³ (рис. 3.41). А вихід за струмом окисленого азоту знижувався до 1,84 – 3,31 % (рис. 3.42).

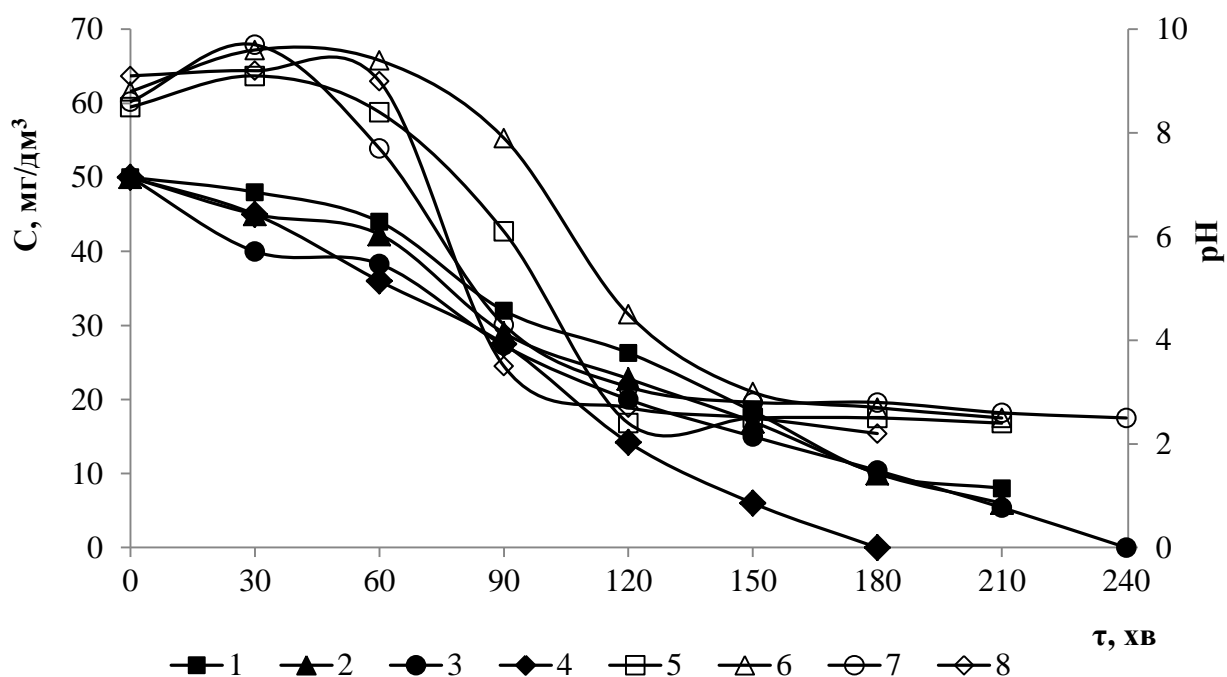


Рисунок 3.39 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3; 4) та значення рН (5; 6; 7; 8) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $172,4 \text{ A/m}^2$ при вихідній концентрації амонію (NH_4OH) у розчині водопровідної води 50 mg/dm^3 та концентрації хлоридів у катодній області, mg/dm^3 : 10 (1; 5), 20 (2; 6), 50 (3; 7), 90 (4; 8)

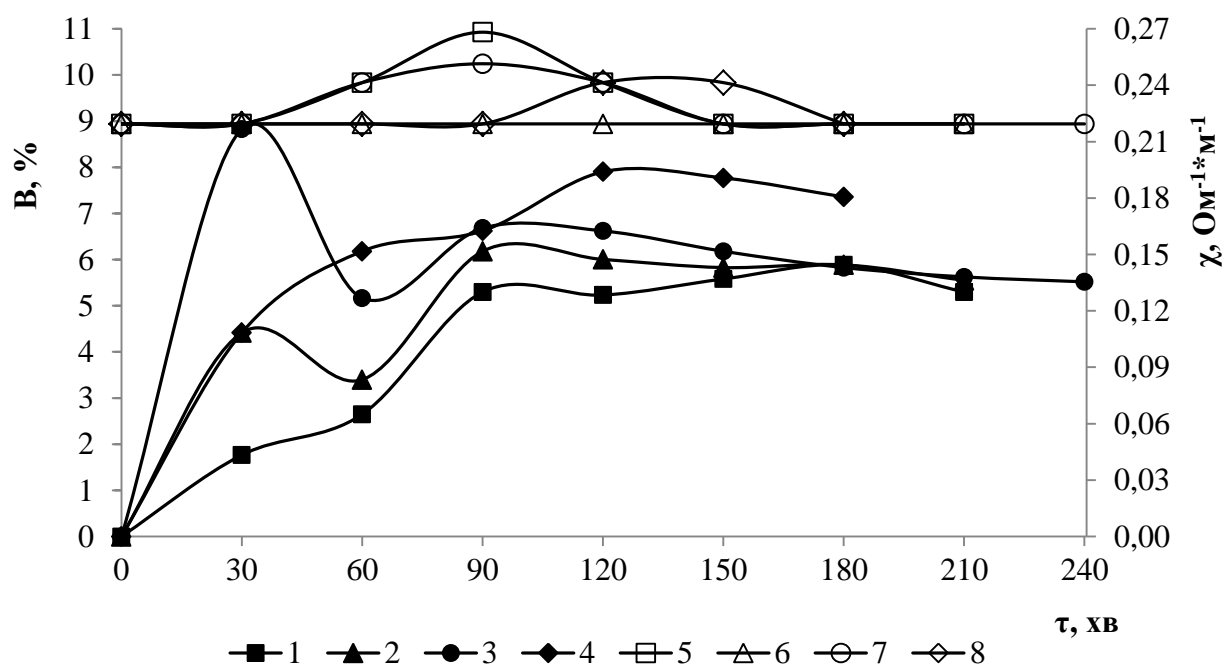


Рисунок 3.40 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2; 3; 4) та питомої електропровідності (5; 6; 7; 8) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $172,4 \text{ A/m}^2$ при вихідній концентрації амонію (NH_4OH) у розчині водопровідної води 50 mg/dm^3 та концентрації хлоридів у катодній області, mg/dm^3 : 10 (1; 5), 20 (2; 6), 50 (3; 7), 90 (4; 8)

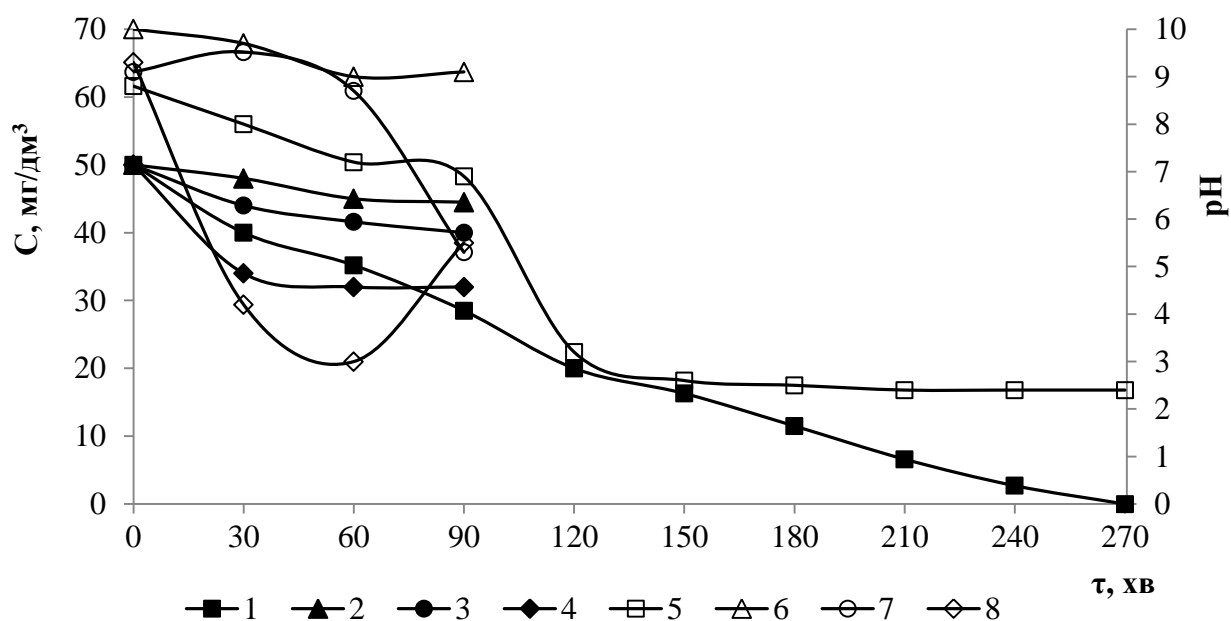


Рисунок 3.41 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3; 4) та значення рН (5; 6; 7; 8) в аноліті двокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $86,2 \text{ A/m}^2$ (2; 3; 4; 6; 7; 8) та $172,4 \text{ A/m}^2$ (1; 5) при вихідній концентрації амонію (NH_4OH) у розчині дистильованої (2; 6) та водопровідної (1; 3; 4; 5; 7; 8) води 50 mg/dm^3 , при концентрації сульфатів у анодній області, mg/dm^3 : 30 (1; 5), 100 (2; 6), 120 (3; 7) та у катодній області 100 mg/dm^3 (4; 8)

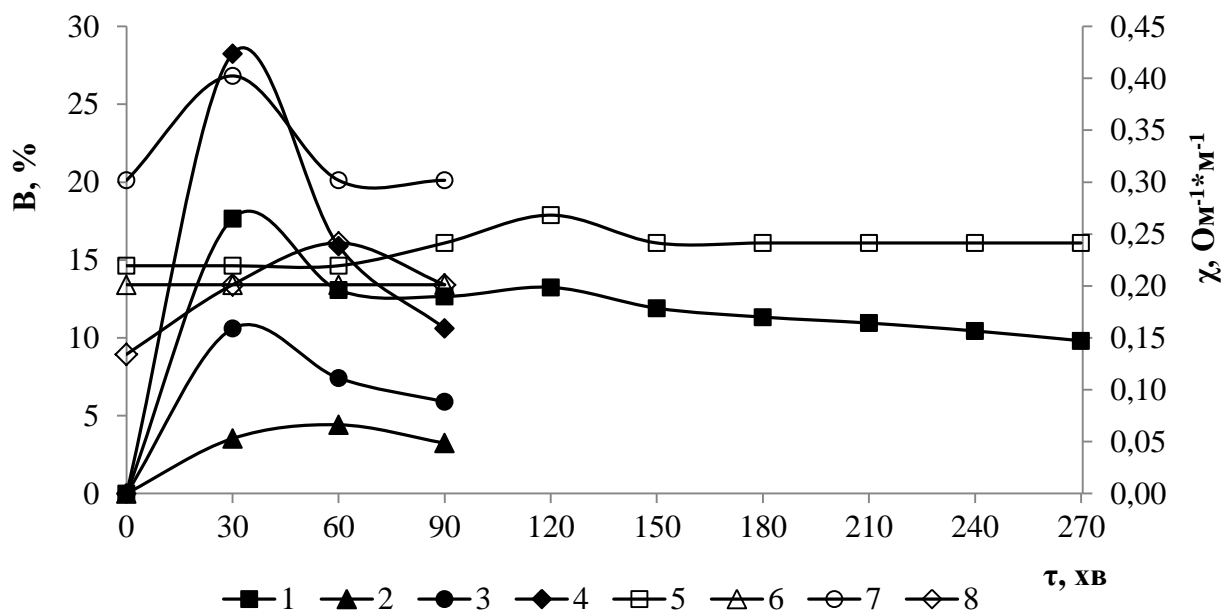


Рисунок 3.42 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2; 3; 4) та питомої електропровідності (5; 6; 7; 8) в двокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму $86,2 \text{ A/m}^2$ (2; 3; 4; 6; 7; 8) та $172,4 \text{ A/m}^2$ (1; 5) при вихідній концентрації амонію (NH_4OH) у розчині дистильованої (2; 6) та водопровідної (1; 3; 4; 5; 7; 8) води 50 mg/dm^3 , при концентрації сульфатів у анодній області, mg/dm^3 : 30 (1; 5), 100 (2; 6), 120 (3; 7) та у катодній області 100 mg/dm^3 (4; 8)

3.4.3.1 Математична обробка процесу електрохімічного окислення аміаку в присутності сульфат-іонів

В даному розділі були вивчені процеси окислення розчинів аміаку у присутності сульфатів з метою визначення їх впливу на ефективність даного процесу.

Електроліз проводився у електролізері з двома камерами, які були розділені аніонною мембраною МА-41 при щільності струму $86,2 \text{ А/м}^2$. Початкова концентрація амонію в анодній камері складала 50 мг/дм^3 , а вміст сульфатів збільшувався від 30 до 120 мг/дм^3 .

При проведенні досліджень та впровадження методу важливим є виявити всі впливаючі параметри, а також оцінити ступінь їх впливу на процес при оптимальних умовах його проведення.

На основі методики [244] були розраховані рівняння регресії для виведення залежності залишкової концентрації амонію від вмісту сульфатів у розчині та часу електролізу. Для розрахунку використовувався повний факторний план (ПФП) типу 2^2 (табл. 3.11).

Таблиця 3.11 – План-матриця ПФП 2^2 і результати дослідження електролітичного окислення амонію

№ п/п	Матриця планування				Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцін-
	x_0	x_1	x_2	x_1x_2	$C(\text{SO}_4^{2-}),$ мг/дм^3	$\tau, \text{хв}$	$C(\text{NH}_4^+),$ мг/дм^3
1	+1	+1	+1	+1	120	90	40,0
2	+1	-1	-1	+1	30	30	40,0
3	+1	-1	+1	-1	30	90	28,5
4	+1	+1	-1	-1	120	30	44,0

Після перевірки результатів дослідження на відповідність, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів та перевірки адекватності рівняння регресії були проведені обчислення, в результаті яких невідома залежність набула наступного вигляду:

$$Y = 38,1 + 3,85 \cdot X_1 - 3,9 \cdot X_2 + 1,85 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (3.30)$$

Далі необхідно замінити в отриманому рівнянні кодові значення натуральними: $X_1 = \frac{(C_{SO_4^{2-}} - 75)}{45}$; $X_2 = \frac{(t - 60)}{30}$. Підставивши їх у рівняння регресії та спростивши отримали залежність в натуральному вигляді:

$$Y = 45,65 + 0,0033 \cdot C_{SO_4^{2-}} - 0,233 \cdot \tau + 0,00137 \cdot C_{SO_4^{2-}} \cdot \tau \quad (3.31)$$

Рішення приведенного рівняння лежить на площині, що представлена на рисунку 3.43. З рисунку видно, що ефективність окислення амонію значно залежить від вмісту сульфатів у розчині, а також часу електролізу. Тобто, сульфати в даному випадку виступають інгібіторами процесу окислення амонію. Але виходячи з графіку можна зробити висновок, що концентрація сульфатів до 30 мг/дм³ є прийнятною і не суттєво сповільнить процес окислення амонію.

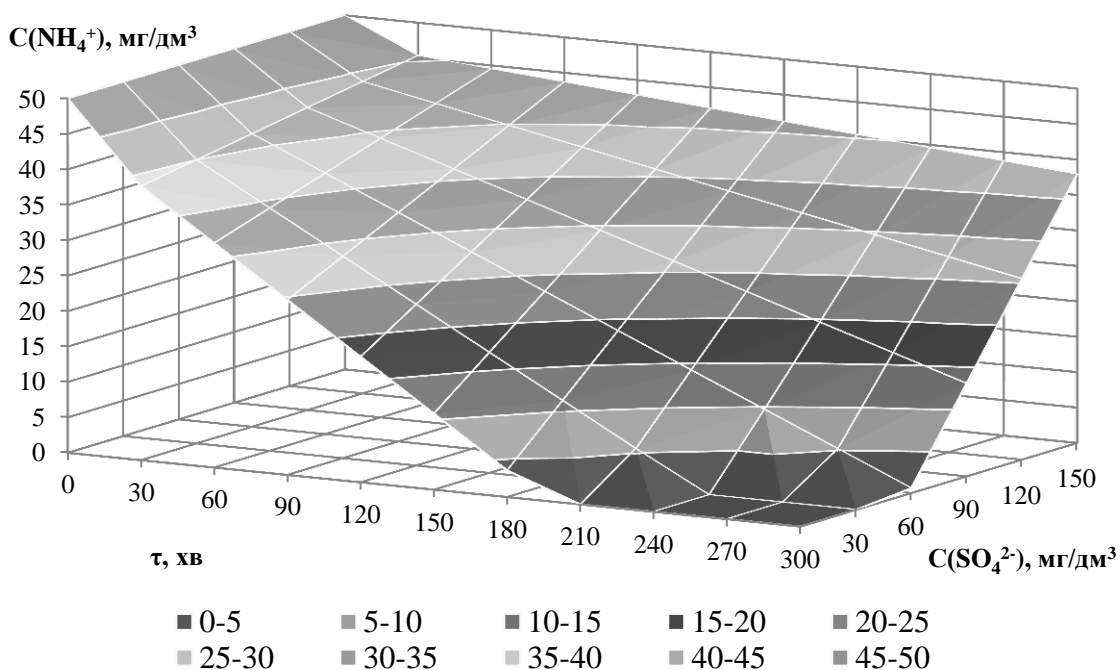


Рисунок 3.43 – Графічне відображення результатів розрахунку ПФП типу 2² при окисленні амонію в залежності від вмісту сульфатів

Виходячи з аналізу даного графіку встановлено, що експериментальні точки, які використовувалися при розрахунку рівняння регресії, знаходяться у межах побудованої площини рішень, що підтверджує адекватність використа-

ного рівняння. Використовуючи отримані рівняння регресії можна розрахувати залишкову концентрацію амонію, що встановиться в залежності від часу електролізу при різному вмісті сульфатів.

3.4.4 Окислення іонів амонію в однокамерному електролізері

Двокамерні електролізери в попередніх дослідях використовувались виходячи з міркувань, що розміщення робочих розчинів в анодній камері відділеній аніонною мембраною перешкодить дифузії катіонів амонію до катоду і підвищить ефективність їх окислення в анодній області окисниками, що генеруються на аноді. Частіше за все це окислені сполуки хлору, перекису водню, радикали кисню та гідроксил радикали. В однокамерному електролізері процес буде сповільнюватись за рахунок дифузії катіонів амонію до катоду. Хоча в цьому випадку за рахунок взаємодії гідроксид аніонів, що утворюються на катоді з амонієм буде утворюватися аміак, який, можливо, буде видалятися з води разом з воднем за рахунок дегазації:



Не виключена взаємодія аміаку в електроліті із окисниками, що утворюються на аноді.

Перевагою однокамерного електролізера є простота його конструкції, виключення необхідності у використанні іонообмінних мембран, менший опір системи, менші втрати електроенергії при проведенні електролізу.

Результати отримані при проведенні електролізу розчинів хлориду та сульфату амонію у водопровідній та дистильованій воді приведені на рисунку 3.44 та 3.45.

Як видно з рисунків, кращі результати отримано при електролізі розчину хлориду амонію у водопровідній воді. В даному випадку за 2,5 години концентрація амонію знизилась із 100 мг/дм³ до 6 мг/дм³, а за 3 години амоній був окислений повністю.

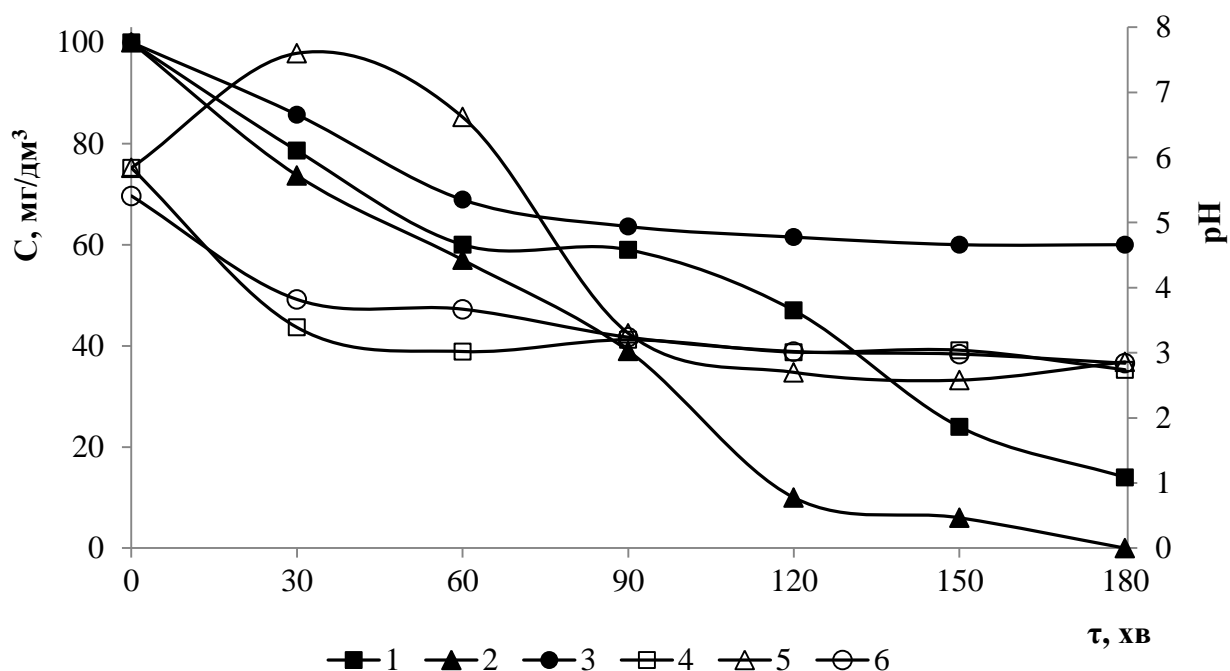


Рисунок 3.44 – Залежність концентрації амонію (1; 2; 3) та значення рН (4; 5; 6) в електроліті однокамерного електролізера (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму 111 A/m^2 (1; 4), 167 A/m^2 (2; 3; 5; 6) при використанні NH_4Cl (1; 2; 4; 5) та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3; 6) у дистильованій (1; 4) та водопровідній воді (2; 3; 5; 6) воді ($C(\text{NH}_4^+) = 100 \text{ mg/dm}^3$)

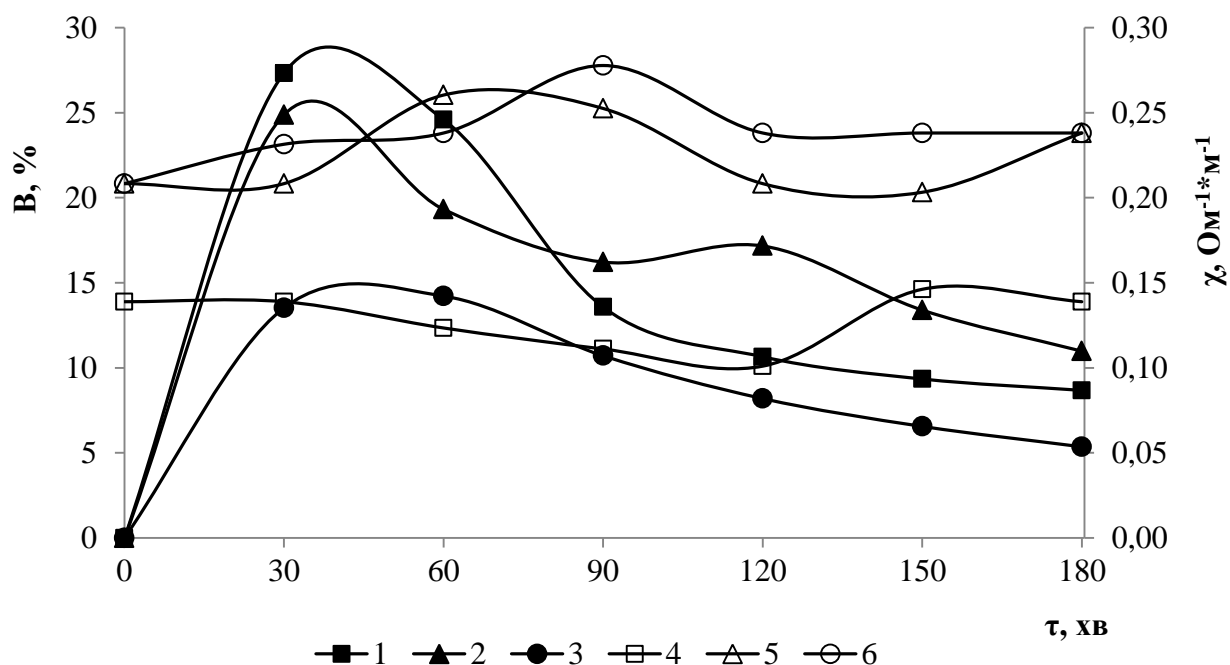


Рисунок 3.45 – Залежність виходу за струмом при окисленні амонію (1; 2; 3) та питомої електропровідності (4; 5; 6) в однокамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при щільності струму 111 A/m^2 (1; 4), 167 A/m^2 (2; 3; 5; 6) при використанні NH_4Cl (1; 2; 4; 5) та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3; 6) у дистильованій (1; 4) та водопровідній воді (2; 3; 5; 6) воді ($C(\text{NH}_4^+) = 100 \text{ mg/dm}^3$)

Електропровідність системи виросла в порівнянні з двокамерним електролізером, а вихід за струмом досяг 11 – 25 %. Хоча, враховуючи відсутність мембрани та меншу відстань між електродами можна було сподіватись на суттєво більшу електропровідність розчину. До того ж, з рисунку 3.46 видно, що витрата електроенергії (P_e) в даному випадку була меншою, в порівнянні з електролізом розчину сульфату амонію у водопровідній воді, та не перевищувала 8,54 кВт/г-екв.

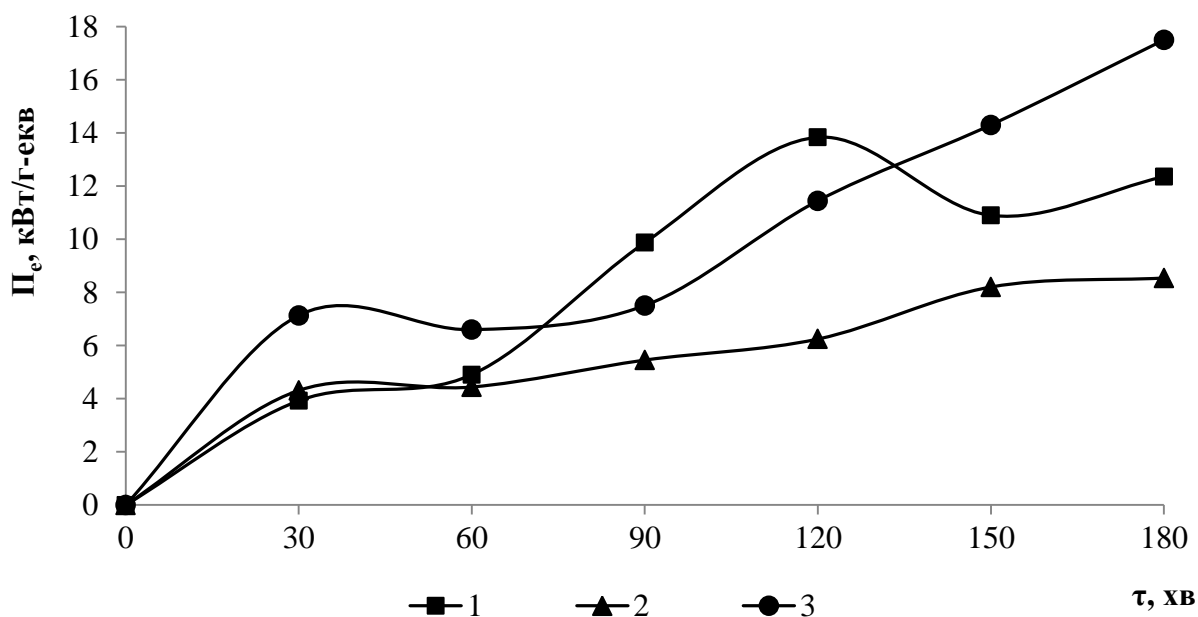
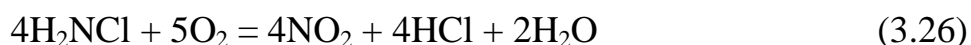
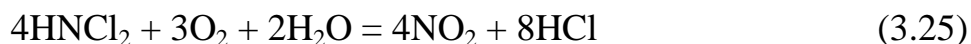
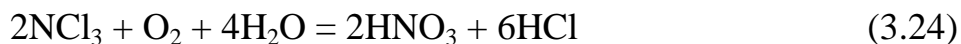


Рисунок 3.46 – Залежність витрати електроенергії на окислення амонію в однокамерному електролізері від часу електролізу при щільності струму 111 A/m^2 (1) та 167 A/m^2 (2; 3) при використанні NH_4Cl (1) та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2; 3) у дистильованій (1) та водопровідній воді (2; 3) воді

Несподівано гірші результати отримано при використанні розчину хлориду амонію у дистильованій воді. Насамперед хлоридів у розчині було цілком достатньо для утворення активного хлору, що може виступати ініціатором окислення аміаку. Крім того відсутність катіонів кальцію та магнію повинна позитивно вплинути на катодні процеси, так як гідроксиди кальцію та магнію не блокують поверхню катоду. Але при цьому відсутність гідрокарбонатів не забезпечує стабілізації рН середовища, що, можливо, перешкоджає утворенню хлорамінів у розчині. А, можливо, саме утворення даних сполук за реакціями

3.19 – 3.24 визначає ефективність деструкції аміаку окисленням. При цьому ступінь окислення аміаку підвищується від -3 до +3. За певних умов в присутності кисню, перекисних сполук, радикалів кисню азот може доокислюватись до +4 та до +5.

Можливе протікання реакцій:



Вихід хлорамінів вищий в нейтральному, або слабо кислому середовищі, тому саме у водопровідній воді, в якій буфером є гідрокарбонати окислення амонію проходить ефективніше. Це видно й по більш повільному зниженню рН середовища (рис. 3.44) та по більшому виходу окисленого амонію (рис. 3.45). У випадку сульфату амонію відсутні не лише хлориди, що каналізують процес окислення амонію, але присутні сульфати, які інгібують процес за рахунок зв'язування активного кисню в персульфати, тому окислення амонію проходить значно повільніше, в порівнянні з NH_4Cl .

Слід відмітити, що при проведенні електролізу в однокамерному електролізері значно повільніше відбувається підкислення розчину. При зниженні концентрації амонію від 100 до 57 мг/дм³ рН спочатку зростає до 7,6, а потім знижується до 6,62. Це говорить про те, що при невеликих концентраціях амонію в природних водах, які завжди містять гідрокарбонат іони, іони жорсткості та хлорид аніони можливе ефективне окислення амонію без суттєвого зниження рН середовища.

3.5 Принципова технологічна схема для електрохімічного окислення амонію у природних та стічних водах

Із приведених результатів видно, що при пропусканні води через анодну камеру двокамерного електролізера можливе ефективне окислення амонію в широкому діапазоні вихідних його концентрацій. При цьому аніонна мем-

бранна ефективно захищає катод від негативного впливу іонів жорсткості при їх гідролізі на поверхні електроду.

На титановому аноді покритому оксидом рутенію можливе ефективне окислення не лише амонію, але й інших органічних сполук. Це сприяє зниженню БСК та ХСК води, ефективному її знезараженню, очищенню від хлоридів. Недоліком даного процесу є суттєве підкислення очищеної води при утворенні нітратів. Слід відмітити, що за відсутності хлоридів у воді їх можна чітко дозувати в католіт, який в основному складається з розчину гідроксиду натрію. За низьких концентрацій амонію – до 5 мг/дм^3 навіть при повному їх перетворенні у нітрати, концентрація останніх у воді не перевищить $18,2 \text{ мг/дм}^3$, а кислотність зросте не більш як на $0,29 \text{ мг-екв/дм}^3$. При нормальній лужності прісної води $3,5 - 5,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ це ніяк не вплине на рН середовища. А от при концентрації амонію більше 10 мг/дм^3 концентрація утворених нітратів перевищить 40 мг/дм^3 , що є граничним значенням для питної води.

При більших концентраціях амонію у воді, після його окислення в електролізері відбудеться не лише перевищення вмісту нітратів, але й суттєве підкислення води. Разом з тим, навіть при концентрації амонію більше 100 мг/дм^3 вилучення його іонним обміном у присутності іонів жорсткості буде неефективним. Малоефективним буде й застосування цеоліту та біологічних методів очищення. Тому застосування електродіалізу в даному випадку буде максимально ефективним. Проблема підкислення води легко вирішується застосуванням аніонообмінних фільтрів заповнених низькоосновними аніонітами (наприклад, DOWEX MARATHON WBA) в основній формі.

Принципова технологічна схема очищення природних та стічних вод від амонію представлена на рис. 3.47. Як видно з приведеної технологічної схеми, вода, що містить іони амонію, подається спочатку в приймальну камеру (1). Далі за допомогою насосу (2) вода подається в електролізер (3), де в анодній області відбувається окислення амонію, знезараження води та окислення органічних домішок. У разі високих концентрацій амонію у воді та при утворенні нітратів й підкисленню води частина її направляється на аніонообмінний

фільтр (5), заповнений низькоосновним аніонітом в основній формі. Частина води проходить байпасом у змішувач (6).

Співвідношення у витратах води через аніоніт та поза аніонообмінним фільтром вибирається так, щоб забезпечити рівень рН в межах 6,5–8,5 у резервуарі з очищеною водою (7). При цьому також регулюється вміст окислених сполук хлору та перекисних сполук. В разі їх високих концентрацій в аніонообмінному фільтрі доцільно використовувати суміш аніоніту та активованого вугілля. Головним чином на аніоніті будуть сорбуватись нітрати та сульфати. Хлориди окислюються в електролізері й можуть сорбуватись у вигляді гіпохлоритів. З часом останні розкладаються з утворенням активного хлору, що забезпечує ефективне знезараження води. Регенерацію аніонообмінного фільтру проводять розчином аміаку. Отриманий розчин, що містить нітрат та сульфат амонію направляють на виробництво рідких добрив. Промивні води та води від спущення аніоніту направляють в приймальну камеру.

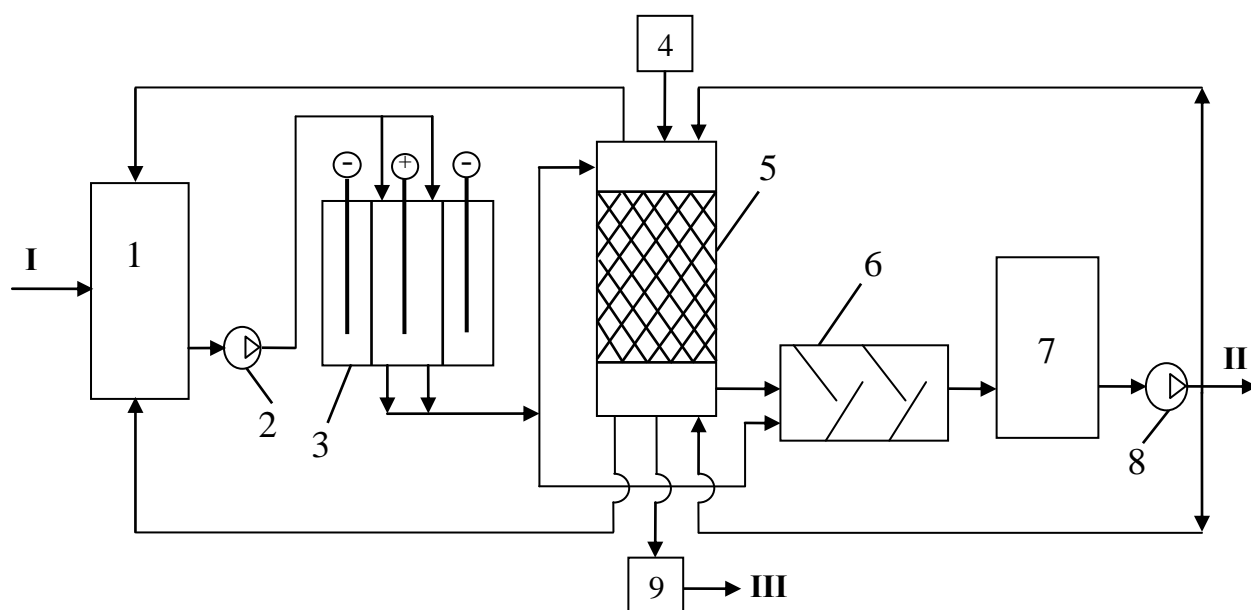


Рисунок 3.47 – Принципова технологічна схема очищення природних та стічних вод від амонію: 1 – приймальна камера; 2, 8 – насоси; 3 – двохкамерний електролізер; 4 – витратний бак розчину аміаку; 5 – аніонообмінний фільтр; 6 – змішувач; 7 – резервуар очищеної води; 9 – резервуар відпрацьованих регенераційних розчинів; I – подача води на очистку; II – подача води до споживача; III – подача розчинів на виготовлення рідких добрив

Таким чином запропонована технологія очищення води від амонію є високоефективною та практично безвідходною й забезпечує надійне очищення води від амонію.

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що найбільш придатним середовищем для ефективного вилучення з води іонів амонію методом одночасної нітри-денітрифікації в межах одного реактору, є гіполімніотична зона водойм. Показано, що найкращим завантаженням для аеробно-анаеробного біореактору є полістирольні блоки з додаванням глинистих мінералів.

2. Досліджено ефективність вилучення амонію на катіонітах КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 в залежності від форми в якій знаходиться катіоніт. Показано, що катіоніт в Na^+ -формі має меншу селективність по іонам амонію, в порівнянні з H^+ -формою. Регенерація катіоніту КУ-2-8 була ефективнішою при використанні розчинів кислот. Встановлено, що використання катіонітів недоцільно для видалення амонію в присутності іонів жорсткості, що свідчить про необхідність попереднього пом'якшення води.

3. Досліджена сорбція іонів амонію на цеолітах марки ЦПС. Встановлено, що іони жорсткості не значно впливають на вилучення амонію, порівняно з іонним обміном. Встановлено, що гранична ємність цеоліту по іонам амонію становить 40 мг/г. При регенерації цеоліту розчином NaNO_3 ступінь регенерації цеоліту досягав 100%.

4. Вивчено процеси окислення амонію в двокамерному та однокамерному електролізері в залежності від складу розчину. Встановлено, що навіть незначна концентрація хлоридів у аноліті каталізує процес окислення амонію. В той же час зростання концентрації сульфатів, дещо сповільнює деструкцію аміаку, що збільшує витрату електроенергії.

5. Запропонована технологічна схема вилучення амонію з природних та стічних вод з можливістю переробки регенераційних розчинів у добрива.

РОЗДІЛ 4

ВИВЧЕННЯ ТА СТВОРЕННЯ МАЛОВІДХОДНИХ МЕТОДІВ ВИЛУЧЕННЯ ФОСФАТІВ ТА НІТРАТІВ З ВОДИ

Через посилення антропогенного навантаження на екосистеми, внаслідок постійного росту чисельності населення планети, неспинного розвитку промислової та аграрної індустрії – на сьогодні в світі гостро стоїть проблема забруднення природних водойм, що є джерелами питної води. З огляду на це негайного вирішення потребує проблема забруднення водойм біогенними речовинами, особливо сполуками азоту та фосфору.

Небезпека нітратів та фосфатів для організму людини обумовлена їх токсичною дією. Фосфати хімічного походження можуть викликати дерматологічні захворювання, а потрапляючи у кров призводять до зміни процентного вмісту гемоглобіну та білка. Накопичуючись в організмі людини, нітрати реагують з гемоглобіном крові, утворюючи метгемоглобін, що призводить до кисневого голодування тканин. Все це згубно впливає на нервову, серцево-судинну систему, шлунково-кишковий тракт та інші органи. Особливу небезпеку ці речовини представляють для маленьких дітей, у яких ще не сформована відновлювальна ферментна система.

Окрім очевидної небезпеки для організму людини, також сполуки азоту та фосфору є однією з основних причин порушення функціонування природних екосистем живих організмів у водоймах, що призводить до їх посиленої евтрофікації [250].

Необхідно зазначити, що проблема забруднення води поживними речовинами виникла через неналежну очистку стічних вод. Для видалення нітратів та сполук фосфору зазвичай використовують іонний обмін, нанофільтрацію, зворотній осмос, реагентне осадження та біологічну деструкцію. Проте деякі з цих методів мають суттєві недоліки. Так, реагентний метод передбачає значні витрати на реагенти, й непостійність складу стічних вод тільки ускладнює процес дозування реагентів [183]. Баромембранні методи потребують попере-

дньої очистки води для запобігання осадовідкладення на мембрані [177]. Електрохімічна переробка є досить енергозатратною, а при відновленні відбувається розклад речовин з утворенням токсичних сполук [52]. Головним недоліком даних методів є те, що зазначені процеси очистки води в більшості супроводжуються утворенням концентрованих відходів, переробка яких є складною проблемою. Біологічний розклад сполук біогенних елементів потребує більше часу, цілком залежить від умов навколишнього середовища, не є достатньо ефективним та спричинює додаткове бактеріальне забруднення [192]. Тому, важливим є створення ефективних маловідходних технологій очищення води від нітратів та фосфатів.

Із всіх методів, найбільш простим та надійним методом є іонний обмін, суттєвою перевагою якого є можливість утилізації регенераційних розчинів з отриманням рідких добрив та корисних продуктів [236].

4.1 Вилучення нітратів іонообмінним методом

Найбільш вивченими методами очищення води від нітратів є біологічні методи [126]. Проте їх застосування не завжди дозволяє отримати очікувані результати. Більше того, вони малопридатні при підготовці питної води. Малоефективними є сорбційні [251] та електрохімічні методи [252 – 255]. Недостатньо ефективними є нанофільтрація [256] та зворотній осмос [257], які не забезпечують повне видалення нітратів з води. Найбільш перспективним методом вилучення з води нітратів є іонообмінний метод. Його застосування для вилучення нітратів досить детально описано в роботах [258 – 261]. Проведені нами дослідження були направлені на уточнення даних та порівняння селективності аніонітів по різних аніонах, в тому числі і по нітратах, на визначення кращих реагентів для регенерації аніонітів при створенні маловідходних технологій очищення води від нітратів. Результати досліджень були опубліковані у роботі [4].

4.1.1 Визначення сорбційної ємності аніонітів при вилученні нітратів з водних розчинів

При вилученні нітратів з води в роботі були використані високоосновний аніоніт АВ-17-8 та низькоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA. Результати по сорбції нітратів на даних аніонітах представлені на рисунку 4.1.

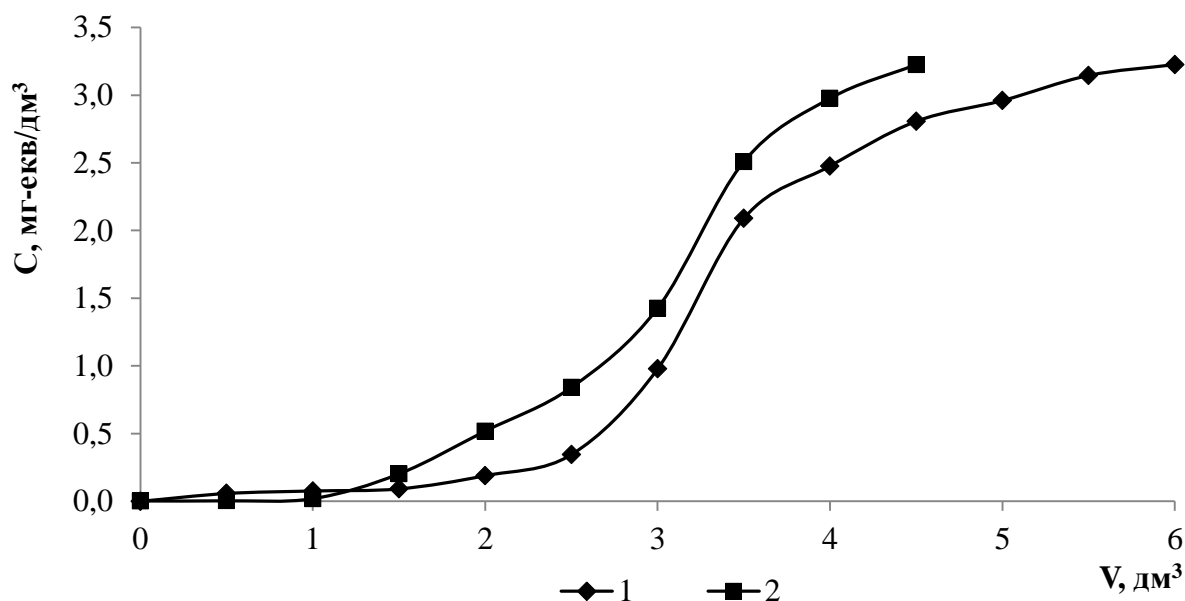


Рисунок 4.1 – Вихідні криві сорбції нітратів на аніонітах АВ-17-8 (1) та DOWEX MARATHON WBA (2) в Cl^- -формі при фільтруванні розчинів NaNO_3 з концентрацією 3,2 мг-екв/дм³ ($\text{ПОДС}_1 = 1027$ мг-екв/дм³; $\text{ПОДС}_2 = 884$ мг-екв/дм³) ($V_i = 20$ см³)

Як видно з рисунку, обидва аніоніти мали задовільну ефективність при використанні їх у Cl^- -формі в процесі вилучення нітратів із води. Достатньо ефективною була сорбція нітратів на аніоніті АВ-17-8 в сульфатній формі (рис. 4.2). Повна обмінна ємність по нітратах в даному випадку сягала 985 мг-екв/дм³. Це дещо несподівані результати, якщо врахувати, що селективність аніоніту по двозарядних аніонах вища, як по однозарядних. Можливо це пов'язано із високим ступенем гідратації сульфатів та із відносно низькими концентраціями аніонів у воді.

При більш високих концентраціях сульфатів у воді головним чином сорбуються сульфати (рис. 4.3, 4.4). В даному випадку, звичайно, головним є концентраційний фактор.

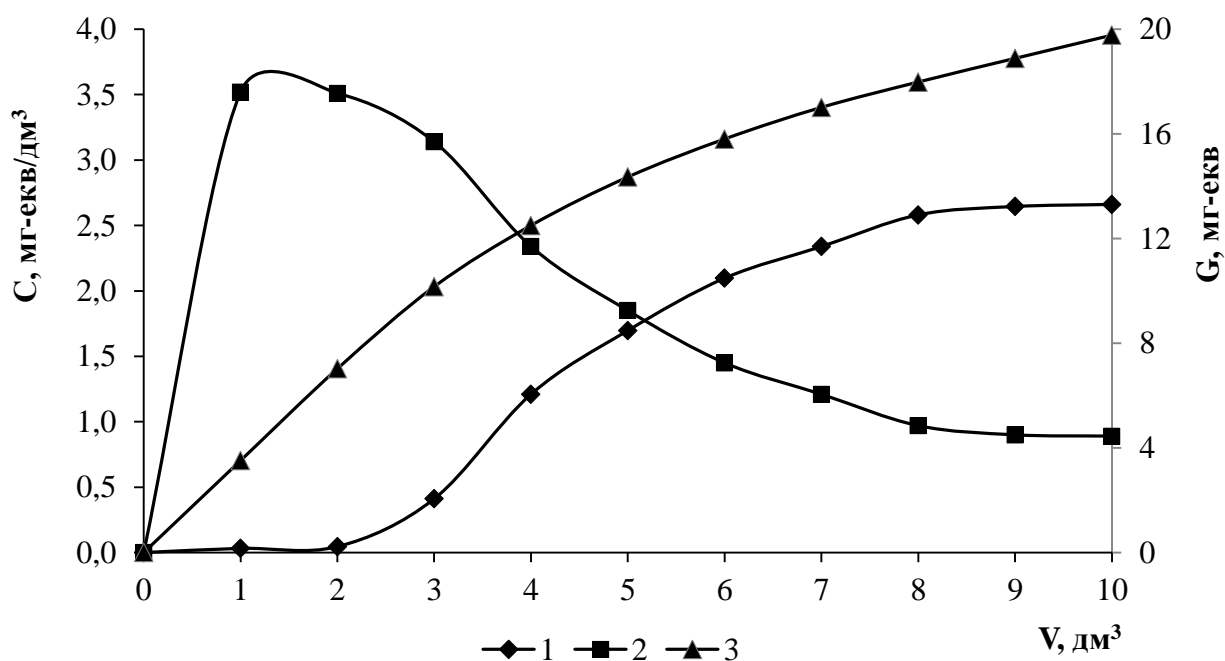


Рисунок 4.2 – Зміна концентрації нітратів (1), сульфатів (2) та кількості сорбованих нітратів (G) (3) в залежності від об'єму пропущеного розчину NaNO_3 ($C(\text{NO}_3^-) = 3,55$ мг-екв/дм³) через аніоніт АВ-17-8 в SO_4^{2-} -формі (ПОДС = 985 мг-екв/дм³) ($V_i = 20$ см³)

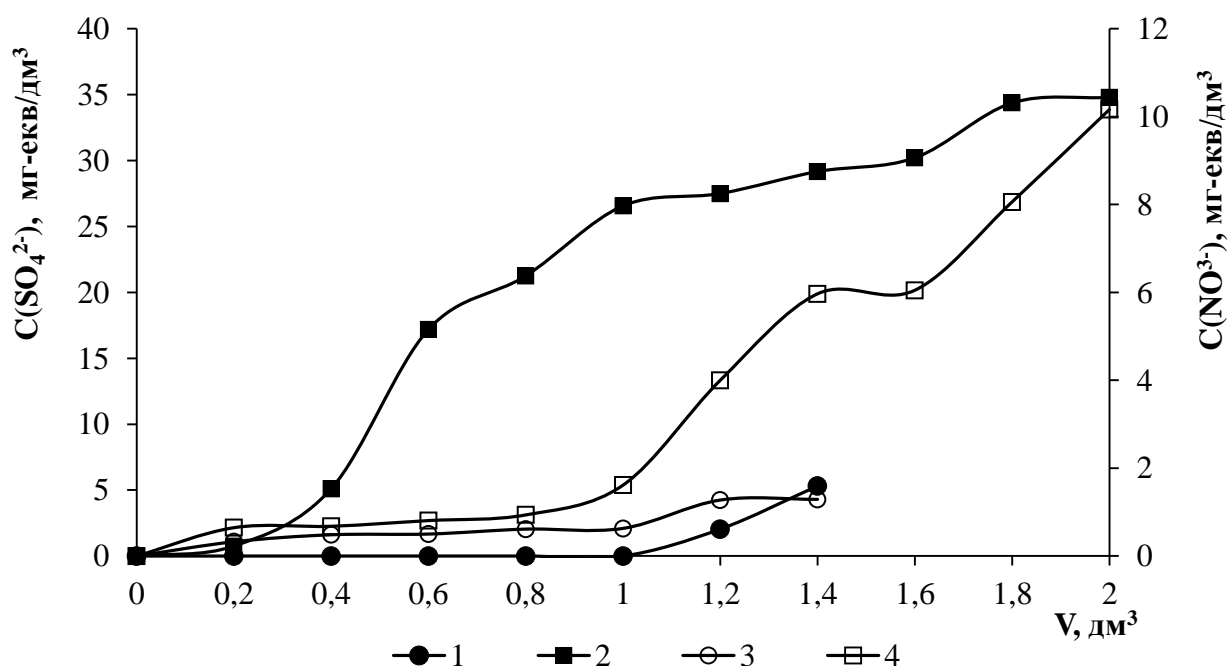


Рисунок 4.3 – Вплив витрати розчинів на вихідні концентрації сульфатів (1, 2) та нітратів (3, 4) при пропусканні розчинів ($C(\text{Cl}^-) = 10,25$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 15,00$ мг-екв/дм³, $C(\text{NO}_3^-) = 2,18$ мг-екв/дм³, $\text{pH} = 7,52$) (1, 3) та ($C(\text{Cl}^-) = 22,00$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 35,83$ мг-екв/дм³, $C(\text{NO}_3^-) = 8,06$ мг-екв/дм³, $\text{pH} = 8,34$) (2, 4) через іоніт АВ-17-8 в Cl^- -формі (ПОДС₁ = 976 мг-екв/дм³; ПОДС₂ = 1314 мг-екв/дм³, ПОДС₃ = 208 мг-екв/дм³; ПОДС₄ = 438 мг-екв/дм³) ($V_i = 20$ см³)

З результатів приведених на рисунку 4.3 видно, що при відношенні концентрації сульфатів до концентрації нітратів (в мг-екв/дм³) як 6,88:1, співвідношення ПОДЄ по сульфатах та нітратах сягало 4,69:1, а при відношенні концентрацій сульфатів до нітратів як 4,55:1 співвідношення ПОДЄ складало 3:1. Тобто, головним чином більша ємність по сульфатах обумовлена лише більшими їх концентраціями у розчинах. Слід відмітити, що при одночасному зростанні концентрацій сульфатів та нітратів в цілому зростає ємність як по сульфатах, так і по нітратах навіть при концентрації хлоридів у розчині на рівні 22 мг-екв/дм³.

Таку ж тенденцію можна помітити і при аналізі даних приведених на рисунку 4.4. Так при відношенні концентрацій сульфатів до нітратів як 5,3:1, співвідношення ємностей іоніту по сульфатах та нітратах складає лише 3,4:1. Але в цьому випадку при зниженні вмісту хлоридів у воді вдвічі, в порівнянні із використаними при отриманні даних по рисунку 4.3, ємність іоніту по сульфатах і нітратах виросла відповідно на 20 та 65 % при зниженні концентрації сульфатів на 60 % і нітратів на 23 %.

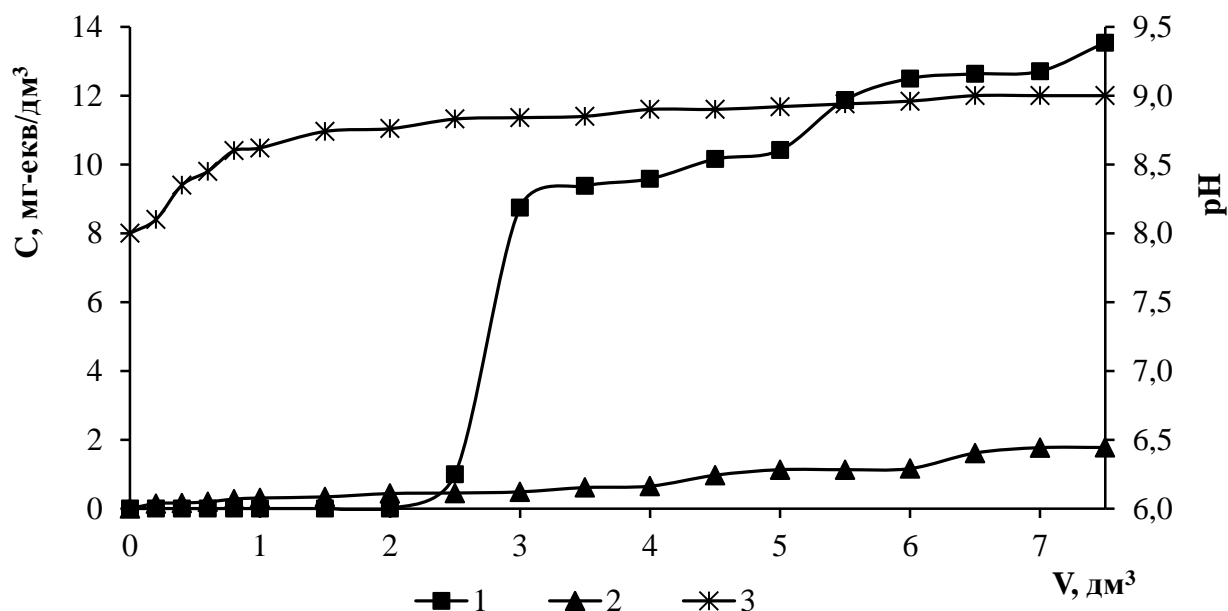


Рисунок 4.4 – Вплив витрати розчину на вихідні концентрації сульфатів (1), нітратів (2) та pH (3) при пропусканні розчину ($C(\text{Cl}^-) = 4,90$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 9,38$ мг-екв/дм³, $C(\text{NO}_3^-) = 1,77$ мг-екв/дм³, pH = 8,23) через іоніт АВ-17-8 в Cl-формі (ПОДЄ₁ = 1162,3 мг-екв/дм³; ПОДЄ₂ = 344 мг-екв/дм³) ($V_i = 20$ см³)

Більш детально вплив хлоридів на сорбцію нітратів, та залежність ємності аніоніту АВ-17-8 по нітратах від їх концентрації можна оцінити по даних, приведених на рисунку 4.5 та в таблиці 4.1.

При підвищенні вихідної концентрації нітратів з 500 до 1500 мг/дм³ за відсутності хлоридів у вихідних розчинах ПОДЄ іоніту по нітратах сягає 1725 мг-екв/дм³ (до проскоку 1105 мг-екв/дм³) при концентрації нітратів 500 мг-екв/дм³, а при концентрації нітратів 1500 мг/дм³ ПОДЄ сягає 1695 мг-екв/дм³ (до проскоку 675 мг-екв/дм³). Обумовлено це тим, що в цілому при підвищенні в розчині концентрації нітратів по мірі їх сорбції зростає концентрація витіснених хлоридів. Так при 1000 мг/дм³ по нітратах концентрація хлоридів менша, як при 1500 мг/дм³, тому вони менше впливають на десорбцію нітратів.

При зростанні концентрації хлоридів у вихідних розчинах зі 100 до 1000 мг/дм³ ємність іоніту по нітратах знижується. При цьому ПОДЄ по нітратах найменше знижується при найвищій концентрації нітратів у вихідному розчині – 1500 мг/дм³. В цьому випадку при зростанні концентрації хлоридів до 1000 мг/дм³ ПОДЄ знижується всього з 1695 до 1403 мг-екв/дм³. При концентрації нітратів 1000 мг/дм³ та при зростанні концентрації хлоридів ПОДЄ по нітратах знижується з 1715 до 1133 мг-екв/дм³, а при концентрації нітратів 500 мг/дм³ ПОДЄ по нітратах падає найбільше – з 1725 мг-екв/дм³ до 825 мг-екв/дм³.

В цілому при концентраціях нітратів у розчині в межах 500 – 1500 мг/дм³ повна обмінна динамічна ємність іоніту по нітратах за відсутності хлоридів змінюється мало і знаходиться в межах 1695 – 1725 мг-екв/дм³. При наявності хлоридів у вихідних розчинах відмічено не лише часткове зниження ПОДЄ аніоніту по нітратах, але й суттєве зниження ємності аніоніту до проскоку нітратів. При цьому за концентрації нітратів 500 та 1000 мг/дм³ тенденції у зниженні ємності аніоніту по нітратах до проскоку з ростом вмісту хлоридів були практично однакові.

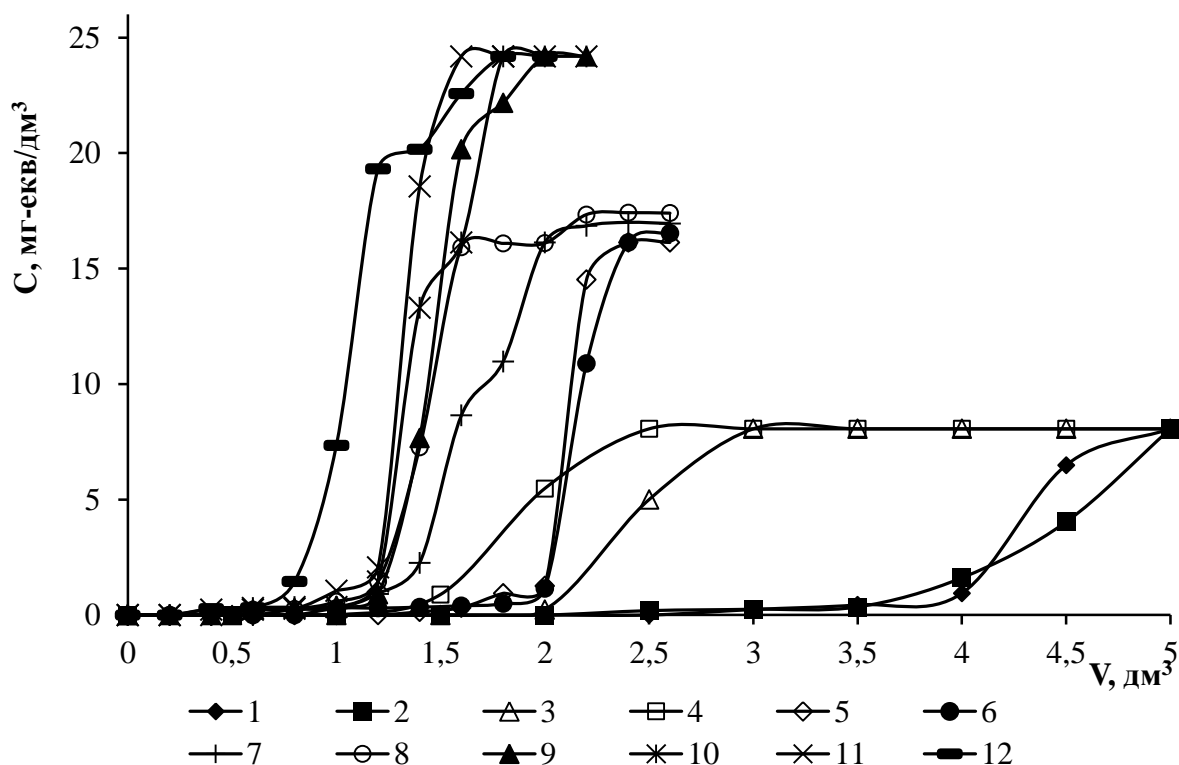


Рисунок 4.5 – Зміна концентрації нітратів в залежності від об'єму розчину, пропущеного через аніоніт АВ-17-8 в Cl^- -формі з $\text{C}(\text{NO}_3^-)$: 500 (1 – 4); 1000 (5 – 8) та 1500 (9 – 12) мг/дм^3 при концентрації хлоридів, мг/дм^3 : 0 (1; 5; 9); 100 (2; 6; 10); 500 (3; 7; 11); 1000 (4; 8; 12) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Таблиця 4.1 – Значення обмінної динамічної ємності (ОДЄ) аніоніту АВ-17-8 залежно від концентрації нітратів та хлоридів у розчині ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Концентрація, мг/дм^3		ОДЄ, мг-екв/дм^3	
$[\text{NO}_3^-]$	$[\text{Cl}^-]$	До проскоку	ПОДЄ
500	0	1105	1725
	100	751	1485
	500	652	1020
	1000	466	825
1000	0	1237	1715
	100	798	1653
	500	674	1317
	1000	516	1133
1500	0	675	1695
	100	598	1628
	500	472	1496
	1000	338	1403

При концентрації нітратів 1500 мг/дм^3 ємність іоніту до проскоку по нітратах була суттєво нижчою і зменшувалась в більший мірі при зростанні концентрації хлоридів. Обумовлено це тим, що при високих концентраціях аніонів у воді ємність іоніту по нітратах вичерпується швидше через значне зростання концентрації хлоридів у розчині та прискорення зворотного процесу – десорбції нітратів.

Як видно з рисунку 4.1 низькоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA дещо поступається за ПОДЄ високоосновному аніоніту АВ-17-8. Ці дані підтверджують результати приведені на рисунку 4.6. Підвищення вихідної концентрації нітратів до $873,5 \text{ мг/дм}^3$ ПОДЄ по нітратах практично не зросла в порівнянні з сорбцією їх із розчину з концентрацією нітратів 250 мг/дм^3 (рис. 4.6, 4.7).

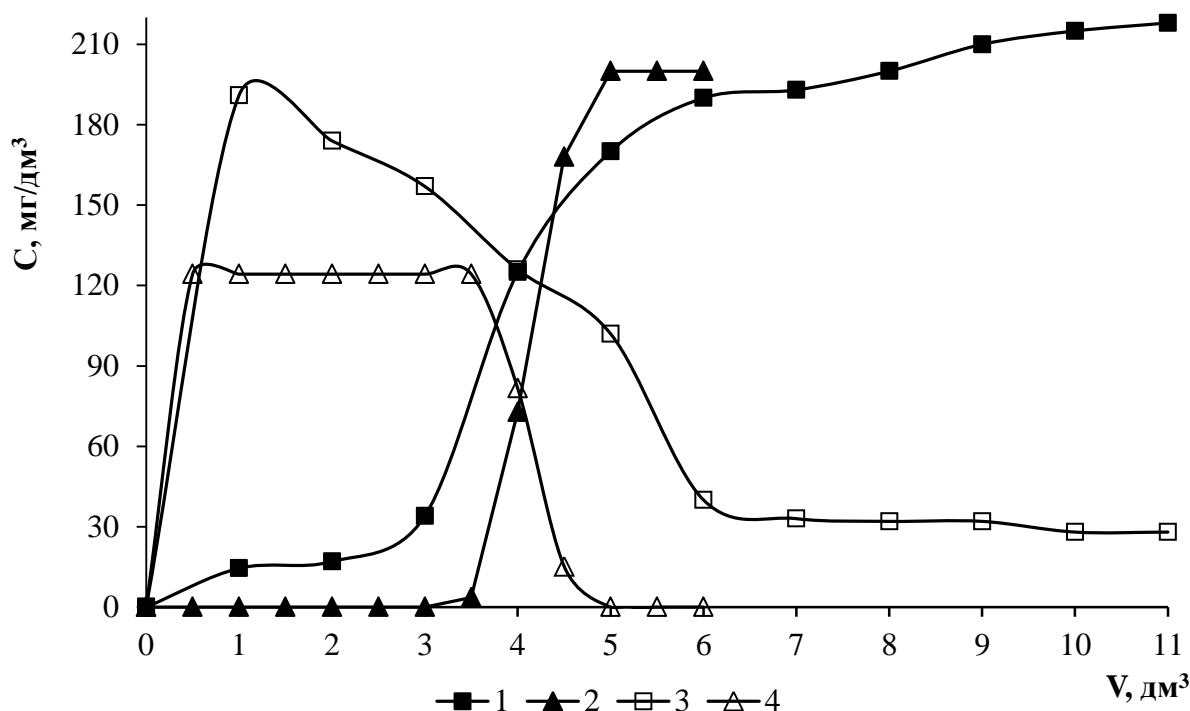


Рисунок 4.6 – Зміна концентрації нітратів (1; 2) та хлоридів (3; 4) в залежності від об'єму пропущеного розчину NaNO_3 у водопровідній воді (1; 3) ($C(\text{NO}_3^-) = 250 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{Cl}^-) = 28 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 38 \text{ мг/дм}^3$) та у дистильованій воді (2; 4) ($C(\text{NO}_3^-) = 200 \text{ мг/дм}^3$) через низькоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA в Cl^- -формі (ПОДЄ₁ = 878 мг-екв/дм^3 ; ПОДЄ₂ = $644,7 \text{ мг-екв/дм}^3$, ОДЄ₂ = 512 мг-екв/дм^3) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

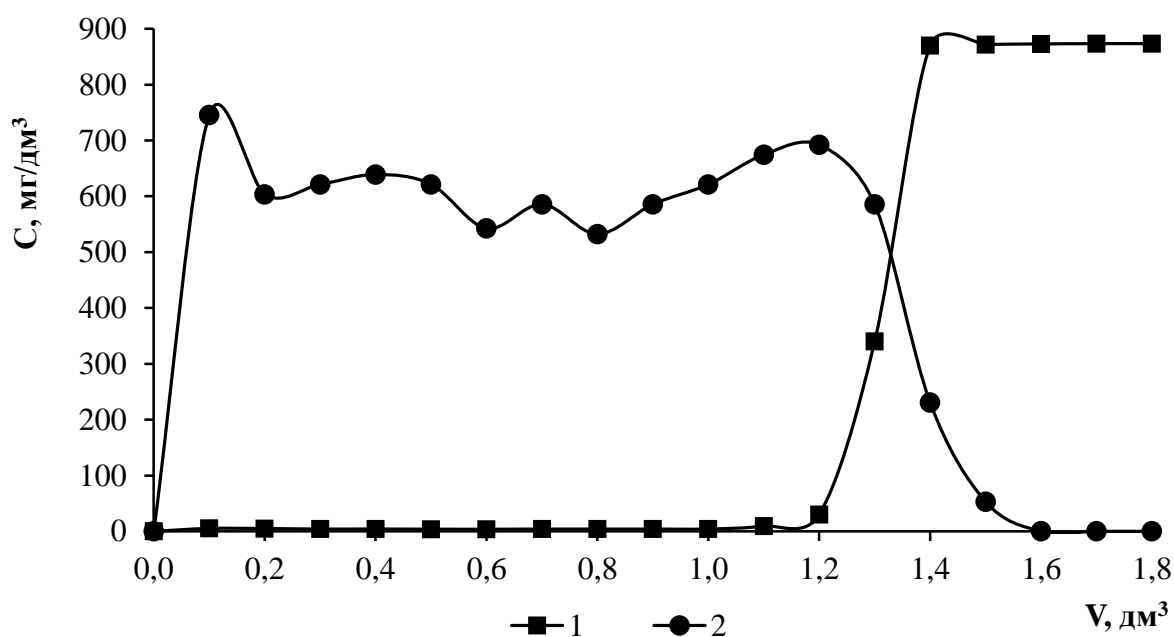


Рисунок 4.7 – Зміна концентрації нітратів (1) та хлоридів (2) в залежності від об'єму пропущеного розчину NaNO_3 у дистильованій воді ($C(\text{NO}_3^-) = 873,5 \text{ мг/дм}^3$) через низькоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA в Cl^- -формі (ПОДС = 882 мг-екв/дм^3) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Правда при вилученні нітратів із дистильованої води за концентрації 200 мг/дм^3 повна обмінна динамічна ємність сягала всього $694,7 \text{ мг-екв/дм}^3$. Головною перевагою низькоосновного аніоніту є висока ефективність його регенерації, особливо в лужному та слаболужному середовищі.

4.1.2 Регенерація аніонітів у нітратній формі

Для регенерації аніонітів використовували розчини солей – хлоридів натрію та амонію, сульфати натрію та амонію, карбонату калію та соди, гідроксиду калію та аміаку. Сполуки калію та амонію використовували з перспективою подальшого застосування регенераційних розчинів у виробництві рідких добрив.

Результати по використанню розчинів сульфату та хлориду натрію приведені на рисунку 4.8. Як видно з рисунку при використанні 10 %-х розчинів хлориду та сульфату натрію отримано цілком задовільні результати. Кращі результати отримані при використанні розчину хлориду натрію.

При питомій витраті розчину (q_p) 5 об'ємів на 1 об'єм іоніту досягнуто ступеню десорбції на рівні 84,5 %, а для сульфатного розчину даний показник складає лише 51 %. При $q_p = 10 \text{ см}^3/\text{см}^3$ у випадку хлориду натрію досягнуто ступеню десорбції 93,6 %, а для сульфату натрію 71,9 %. Обумовлено це тим, що 10 %-й розчин хлориду натрію містить 1,7 г-екв солі на 1 дм^3 , а 10 %-й розчин сульфату натрію містить лише 1,4 г-екв/ дм^3 солі. Саме концентраційний фактор забезпечував вищу ефективність регенерації розчином хлориду натрію.

Враховуючи перспективу використання відпрацьованих регенераційних розчинів при виробництві рідких добрив були використані амонійні солі (рис. 4.9). В даному випадку ефективність десорбції нітратів була дещо нижчою, ніж при використанні натрієвих солей.

Недостатньо ефективною була регенерація катіоніту при використанні хлориду та карбонату калію (рис. 4.10). При $q_p = 10 \text{ см}^3/\text{см}^3$ ступінь десорбції гідроксидом калію сягав 61,4 %, а карбонатом калію – 67,1 %. В цілому дані результати є задовільними, хоча в даному випадку ефективність використання аніоніту є невисокою.

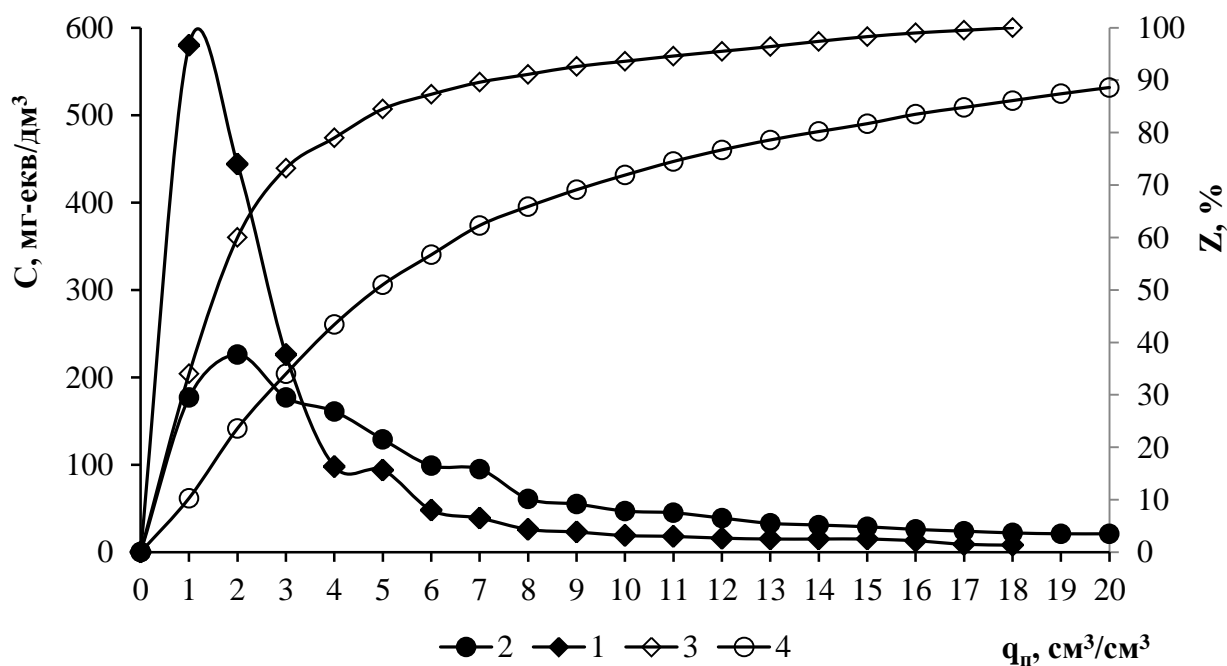


Рисунок 4.8 – Залежність концентрації нітратів у регенераційному розчині (1; 2) та ступеню регенерації (3; 4) аніоніту АВ-17-8 в NO_3^- -формі від питомої витрати 10 % розчинів хлориду натрію (1; 3) та сульфату натрію (2; 4) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

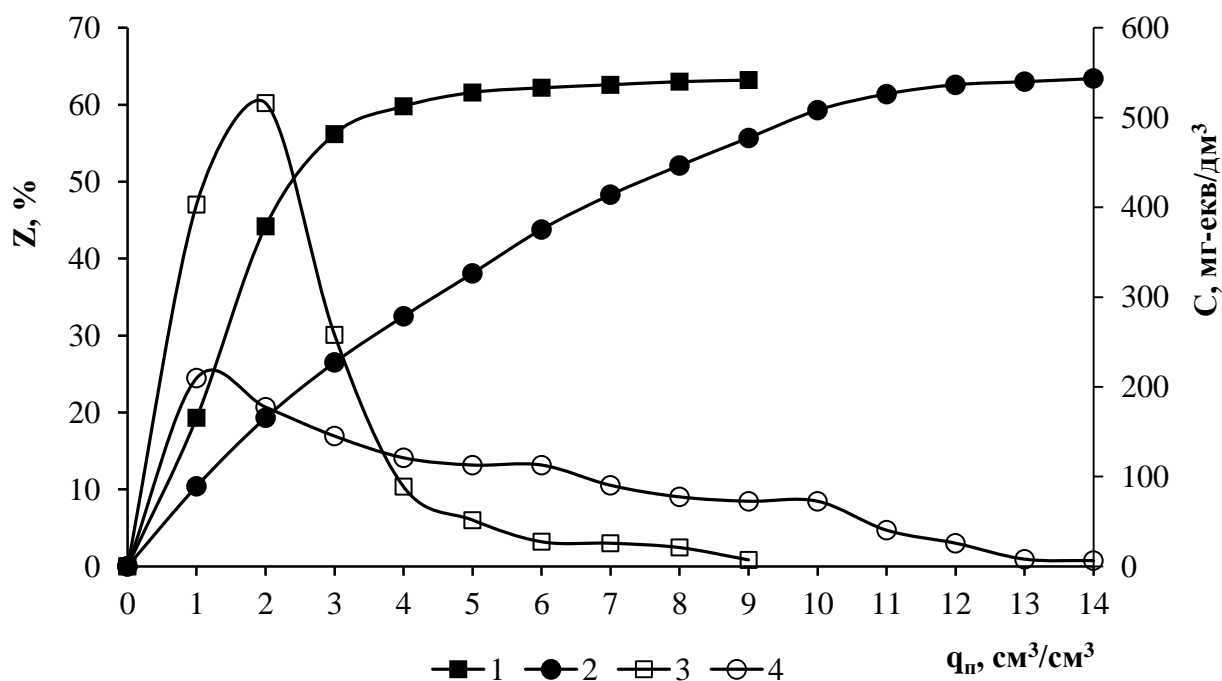


Рисунок 4.9 – Залежність ступеню десорбції нітратів (1; 2) та концентрації нітратів у розчині (3; 4) від питомої витрати (q_n) 10 % розчинів хлориду амонію (1; 3) та сульфату амонію (2; 4) при пропусканні їх через високоосновний аніоніт АВ-17-8 в NO_3^- -формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

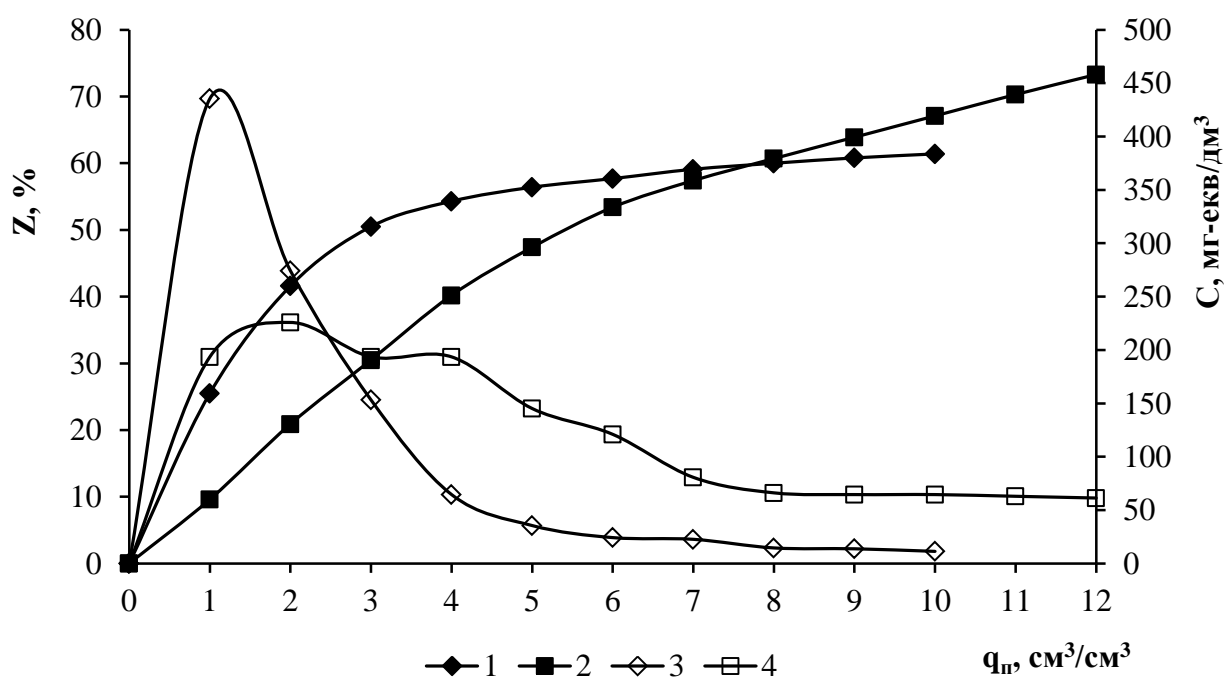


Рисунок 4.10 – Залежність ступеню десорбції нітратів (1; 2) та концентрації нітратів у розчині (3; 4) від питомої витрати (q_n) 10 % розчинів хлориду калію (1; 3) та карбонату калію (2; 4) при пропусканні їх через високоосновний аніоніт АВ-17-8 в NO_3^- -формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

При використанні луку та соди було отримано подібні результати (рис. 4.11). Слід відмітити, що й при нижчих концентраціях хлориду та карбонату калію були отримані цілком задовільні результати по регенерації аніоніту АВ-17-8 в нітратній формі (рис. 4.12).

Так, як у природних водах завжди присутні хлориди та сульфати, то при вилученні нітратів іонообмінним методом крім нітратів на аніоніті сорбуються й сульфати. Тому були вивчені процеси регенерації аніоніту АВ-17-8 в нітратній та сульфатній формі. Для регенерації використовували розчини гідроксиду та карбонату калію, аміаку та хлористого натрію. В даному випадку концентрації розчинів сполук калію сягали 1 г-екв/дм³, аміаку 2,86 г-екв/дм³ та NaCl – 1,7 г-екв/дм³ (рис. 4.13, 4.14).

При використанні сполук калію при $q_n = 5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ було отримано високі результати по десорбції нітратів – 80,6 та 83,8 %. Дещо вищого показника – 92,3 % було досягнуто при використанні хлористого натрію. Це пов'язано із більшою концентрацією його розчину.

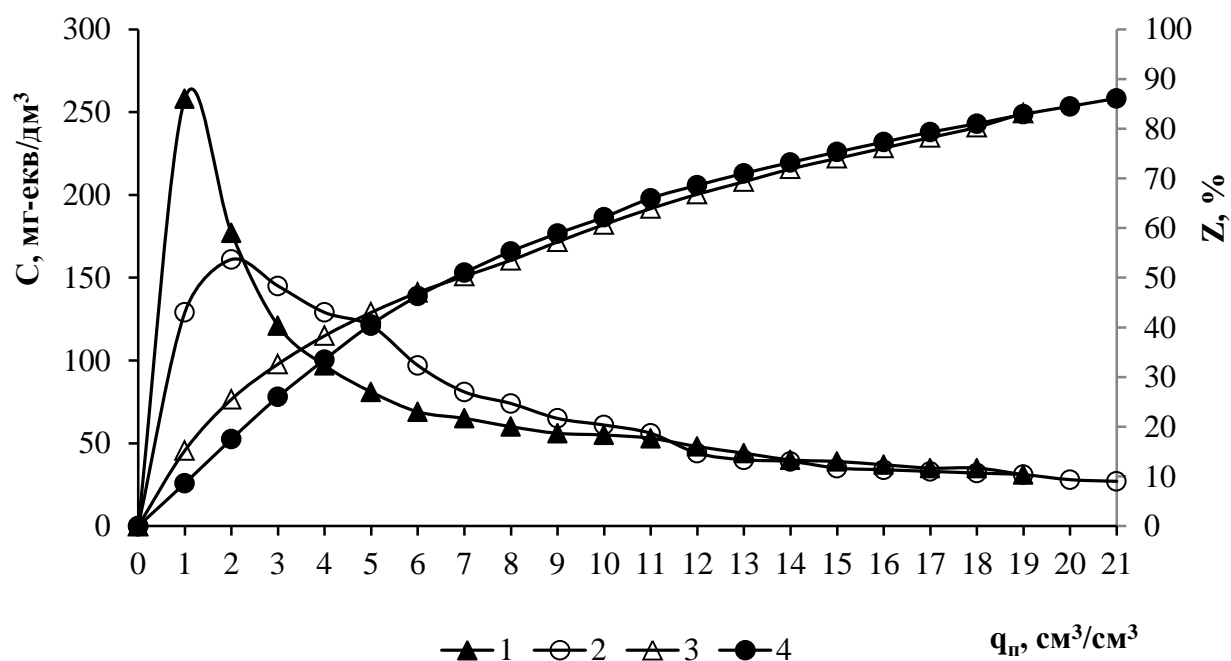


Рисунок 4.11 – Залежність концентрації нітратів у регенераційному розчині (1; 2) та ступеню регенерації (3; 4) аніоніту АВ-17-8 в NO_3^- -формі від питомої витрати 4 % розчину луку (1; 3) та 10 % розчину соди (2; 4) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

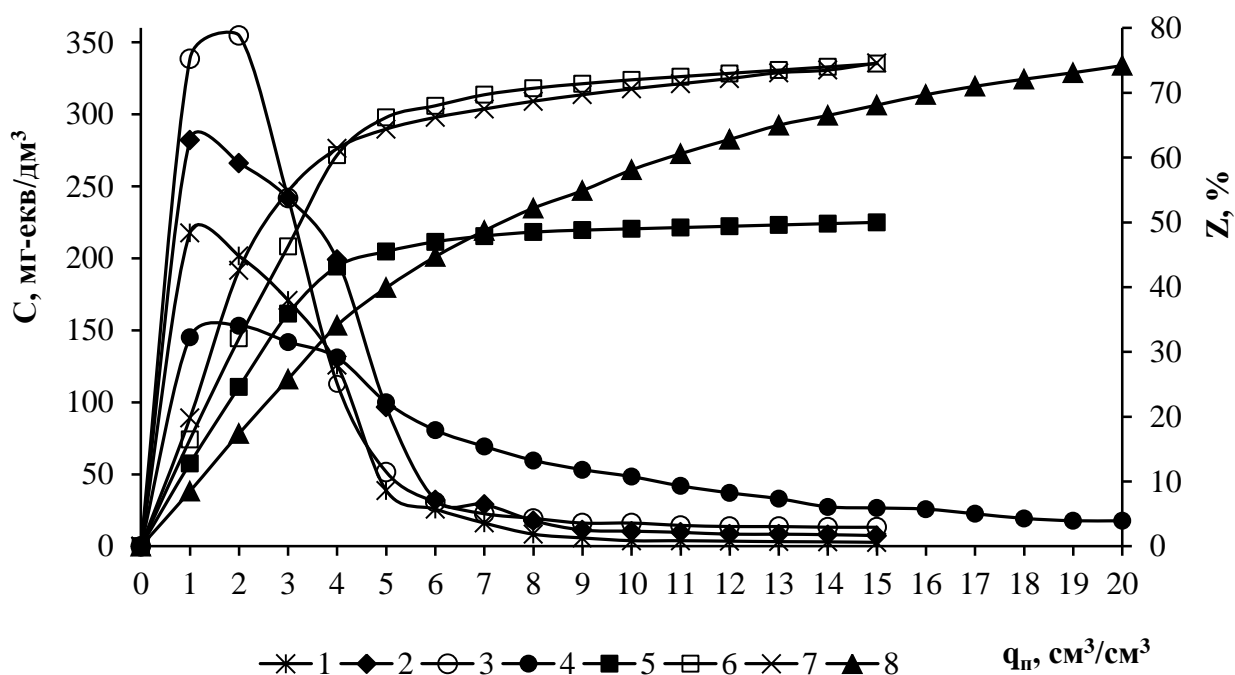


Рисунок 4.12 – Залежність концентрації нітратів у регенераційних розчинах (1; 2; 3; 4) та ступеню регенерації аніоніту АВ-14-8 (5; 6; 7; 8) в NO_3^- -формі від питомої витрати хлориду калію ($[\text{Cl}^-] = 5,3\%$ (1; 5), $7,1\%$ (2; 6), $8,9\%$ (3; 7)) та карбонату калію ($[\text{CO}_3^{2-}] = 4,5\%$ (4; 8)) ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

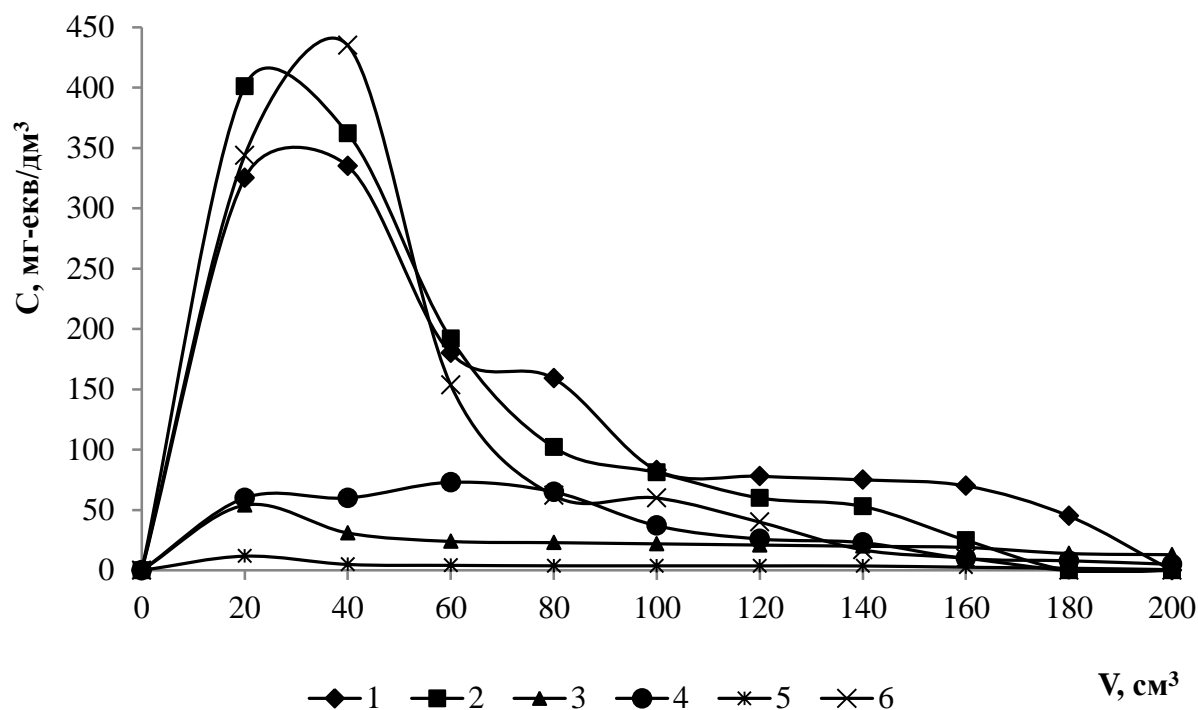


Рисунок 4.13 – Вплив витрати регенераційних розчинів на вихідні концентрації нітратів (1; 2; 3; 4) та сульфатів (5; 6) при пропусканні цих розчинів (1Н КОН (1), 1Н K_2CO_3 (2), 10 % NH_4OH (3; 5), 10 % NaCl (4; 6)) через аніоніт АВ-17-8 в NO_3^- (1; 2) і в змішаній NO_3^- , SO_4^{2-} -формі (3; 4; 5; 6) ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

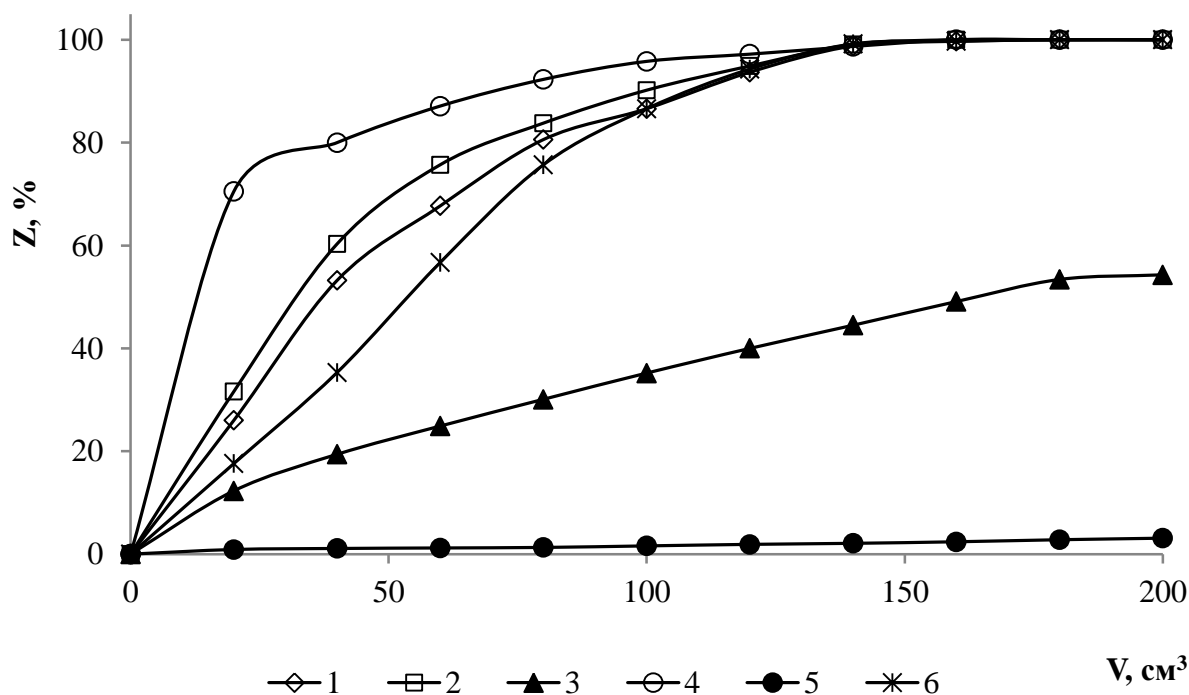


Рисунок 4.14 – Залежність ступеню десорбції нітратів (1; 2; 3; 4) та сульфатів (5; 6) від витрати регенераційних розчинів: 1 Н КОН (1), 1 Н K_2CO_3 (2), 2,86 Н NH_4OH (3; 5), 1,7 Н $NaCl$ (4; 6) через аніоніт АВ-17-8 в NO_3^- (1; 2) та в змішаній NO_3^- , SO_4^{2-} (3; 4; 5; 6) формі ($V_i = 20$ см³)

Також хлористий натрій забезпечував високу ефективність десорбції сульфатів. Невисокою була ефективність застосування розчину аміаку, не дивлячись на його високу концентрацію. Ступінь десорбції нітратів не перевищував 54 %, а сульфатів – 3 %. Це пов'язано в першу чергу із недостатньою основністю аміаку при регенерації високоосновного аніоніту за умов, коли аніоніт переходить в основну форму.

Значно ефективніше проходила регенерація при використанні розчину аміаку у випадку обробки низькоосновного аніоніту DOWEX MARATHON WBA в нітратній формі (рис. 4.15).

У даному разі ступінь десорбції сягав 97,2 %. Це пояснюється тим, що низькоосновний аніоніт в лужному середовищі легко переходить у амінну форму, що сприяє десорбції аніонів. Добре десорбувались нітрат-аніони й при використанні розчинів хлориду амонію (рис. 4.15), хлориду та карбонату калію (рис. 4.16).

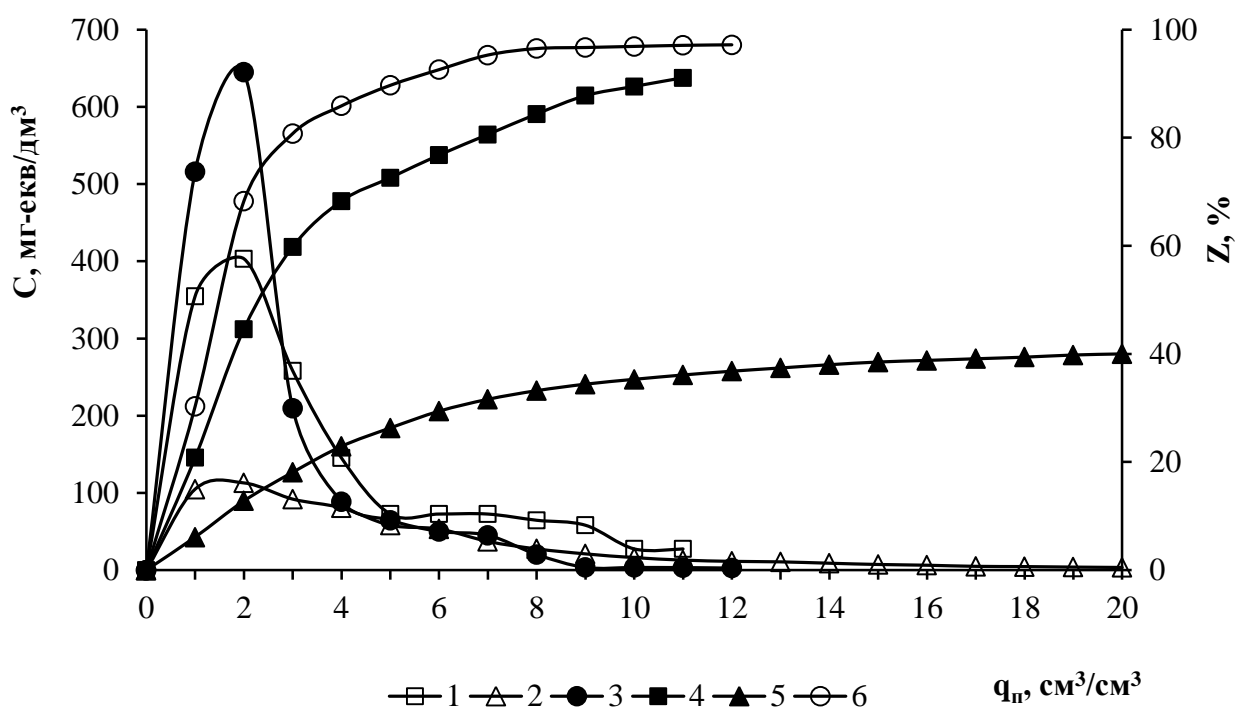


Рисунок 4.15 – Залежність концентрації нітратів у регенераційних розчинах (1; 2; 3) та ступеню регенерації аніоніту DOWEX MARATHON WBA (4; 5; 6) в NO_3^- -формі від питомої витрати хлориду амонію ($[\text{Cl}^-] = 6,7\%$ (1; 4)), сульфату амонію ($[\text{SO}_4^{2-}] = 7,2\%$ (2; 5)) та аміаку ($[\text{OH}^-] = 10\%$ (3; 6)) ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

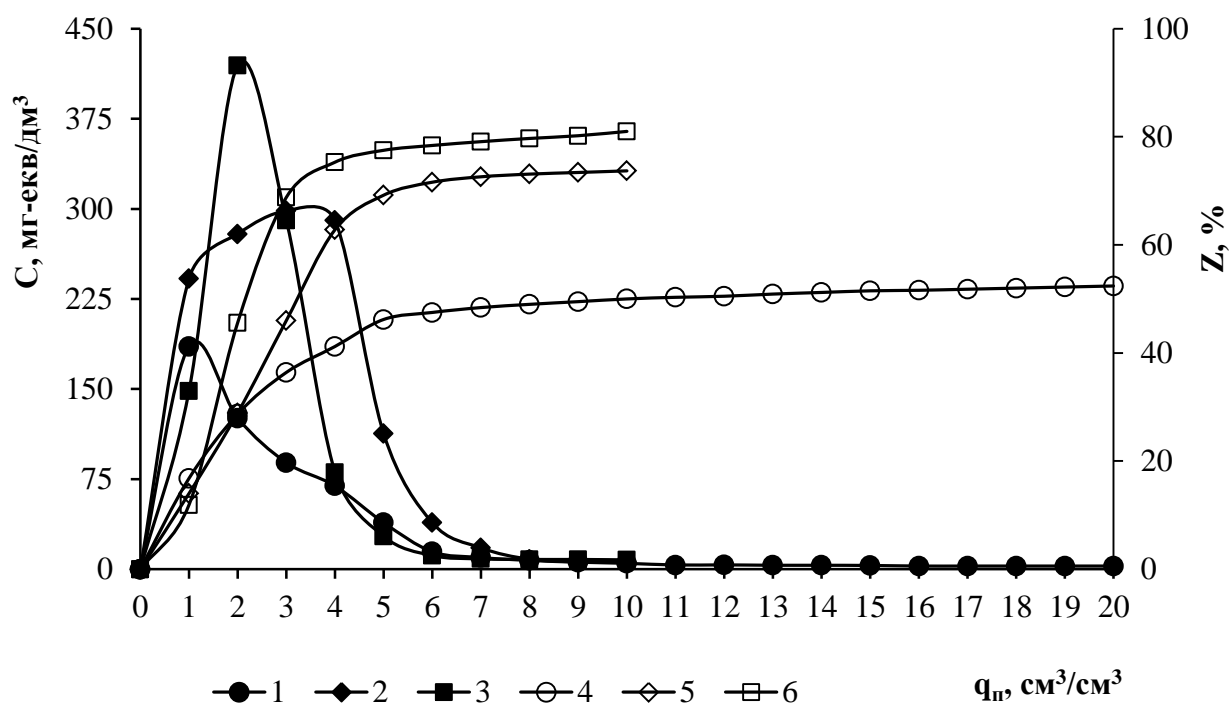


Рисунок 4.16 – Залежність концентрації нітратів у регенераційних розчинах (1; 2; 3) та ступеню регенерації аніоніту DOWEX MARATHON WBA (4; 5; 6) в NO_3^- -формі від питомої витрати хлориду калію ($[\text{Cl}^-] = 5,3\%$ (1; 4)) та карбонату калію ($[\text{CO}_3^{2-}] = 4,5\%$ (2; 5); $6,0\%$ (3; 6)) ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

Відмічено, що при підвищенні концентрації карбонату калію ефективність регенерації зростає. Крім того, вища ефективність регенерації низькоосновного аніоніту розчинами карбонату калію в порівнянні з хлоридом калію обумовлена переходом його функціональних груп у амінну форму в лужному середовищі.

4.2 Очищення води від фосфоровмісних речовин за допомогою аніонітів

В природній воді фосфор знаходиться у вигляді органічних та неорганічних сполук. Підвищення вмісту фосфатів у воді відбувається за рахунок природних та антропогенних факторів. Основними антропогенними джерелами надходження нітратів та фосфатів у воду є скид у природні водойми комунально-побутових вод, фільтрат із систем складування відходів та стік з полів, на яких використовуються фосфатні добрива. Якщо порівнювати азот з фосфором, то природний кругообіг останнього не досить збалансований. Не дивлячись на те, що сполуки фосфору виконують важливу роль в процесах життєдіяльності живих організмів, їх надлишок у водному середовищі за відповідних умов призводить до евтрофікації.

Основними антропогенними джерелами потрапляння фосфатів у поверхневі водойми є стічні води сільського господарства, промислового виробництва добрив та детергентів, а також їх неправильного використання [250]. Тому відповідне очищення стічних вод має важливе значення для запобігання надмірному забрудненню водойм сполуками фосфору.

Однією з задач було визначення ефективності аніонітів при вилученні фосфатів із води та створення безвідходних процесів їх регенерації з вилученням фосфатів у вигляді мінерального добрива при багаторазовому використанні регенераційних розчинів. Результати по іонообмінному вилученню фосфатів з води були опубліковані у роботах [1, 8].

Як видно з рисунку 4.17 високоосновний аніоніт АВ-17-8 досить ефективно сорбує фосфат аніони при використанні як в сольовій, так і в основній

формі. При цьому відмічено певне зростання повної обмінної динамічної ємності аніоніту по фосфатах при використанні в основній формі, в порівнянні з Cl^- -формою.

Особливо значним при цьому є зростання обмінної динамічної ємності аніоніту по фосфатах до проскоку – із 290 мг-екв/дм^3 для аніоніту в Cl^- -формі до 995 мг-екв/дм^3 для іоніту в OH^- -формі. Пов'язано це з підключенням середовища при застосуванні іоніту в OH^- -формі. Це призводить до підвищення рН середовища до 9,38 – 10,63 (рис. 4.17, крива 5), що в свою чергу забезпечує більш повну дисоціацію фосфатів у воді. Крім того, при десорбції хлоридів з аніоніту в Cl^- -формі концентрація хлоридів сягає $70 - 100 \text{ мг/дм}^3$, тому вони можуть створювати певну конкуренцію фосфат-іонам. Селективність аніоніту АВ-17-8 по гідроксид іонам менше як по хлоридах, що також сприяє підвищенні ємності аніоніту в OH^- -формі по фосфатах.

Менш ефективним було використання низькоосновного аніоніту DOWEX MARATHON WBA при очищенні води від фосфатів. Як видно з рисунку 4.18, уже з перших проб відібраного розчину відмічено проскок фосфатів. Повна обмінна динамічна ємність аніоніту сягала всього $641,5 \text{ мг-екв/дм}^3$. Пов'язано це насамперед із зниженням сорбційних властивостей іоніту в слаболужному середовищі та із зниженням ступеню дисоціації фосфатів в нейтральному та слабокислому середовищі. При використанні даного іоніту в основній формі його ємність по фосфатах була іще нижчою. Тому подальші дослідження проводили при використанні високоосновного аніоніту АВ-17-8.

Дані приведені на рисунку 4.17 відносяться до розчину фосфатів у дистильованій воді, де відсутні конкуруючі іони. В природних та стічних водах, як правило, завжди присутні хлориди та сульфати. При високих концентраціях сульфатів очищення води від фосфатів доцільне лише в контексті повної демінералізації води. При відносно невисоких концентраціях аніонів – $15 - 50 \text{ мг/дм}^3$, як, наприклад, у дніпровській чи деснянській воді, застосування методу іонного обміну цілком прийнятне.

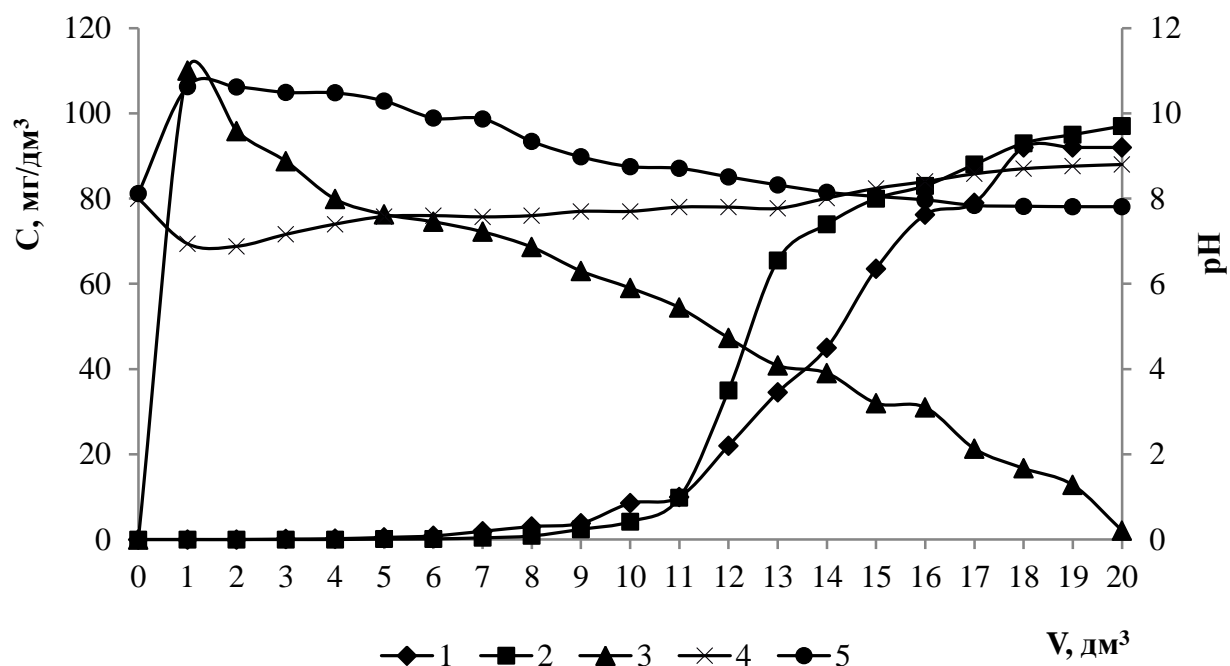


Рисунок 4.17 – Залежність вихідної концентрації фосфатів (1; 2), хлоридів (3), рН-середовища (4; 5) від об'єму пропущеного розчину фосфату натрію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 92 \text{ мг/дм}^3$ (1; 3; 4), 97 мг/дм^3 (2; 5), $L = 1,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 8,00$) через аніоніт АВ-17-8 в Cl^- (1; 3; 4) та OH^- (2; 5) формі ($\text{ОДЄ}_1 = 290 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДЄ}_1 = 1888 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_2 = 995 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДЄ}_2 = 1950 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

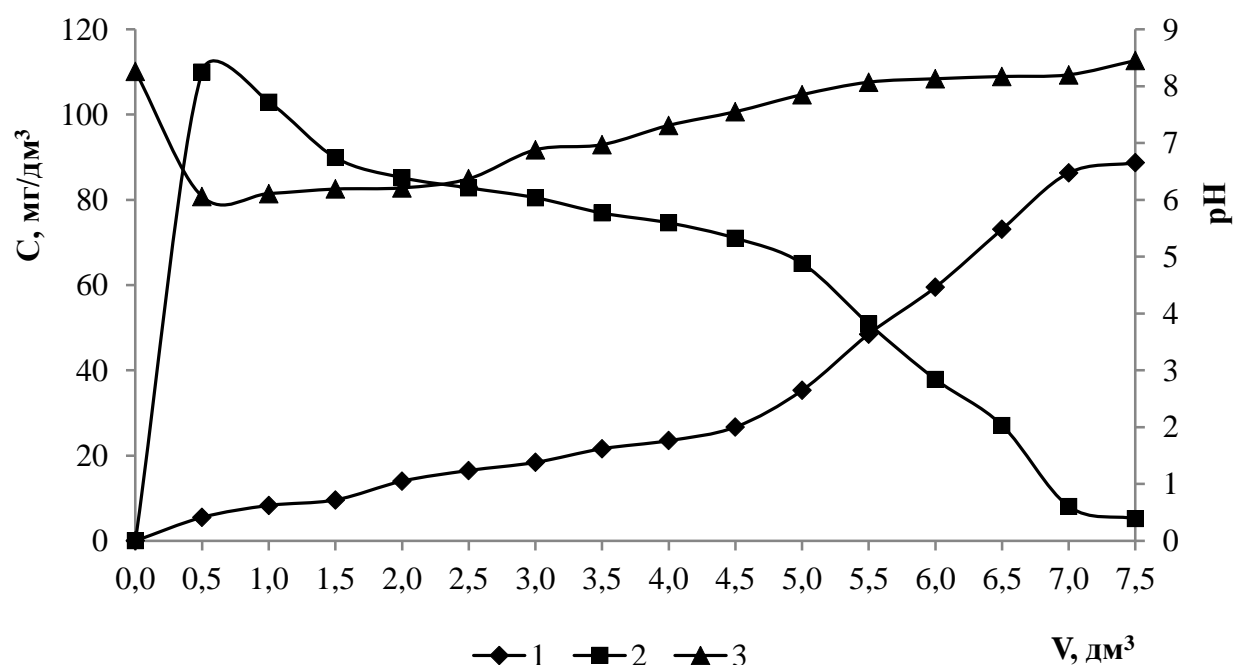


Рисунок 4.18 – Залежність вихідної концентрації фосфатів (1), хлоридів (2) та рН-середовища (3) від пропущеного об'єму розчину фосфату натрію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 90 \text{ мг-екв/дм}^3$) через низькоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA в хлоридній формі ($\text{ПОДЄ} = 641,9 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Тому було досліджено ефективність сорбції фосфатів у присутності сульфат-аніонів на високоосновному аніоніті АВ-17-8 в Cl^- - та OH^- -формі. Як видно з рисунку 4.19 ємність аніоніту по фосфатах у даному випадку суттєво знизилась, в порівнянні з дистильованою водою. Для аніоніту в хлор формі повна обмінна динамічна ємність (ПОДЄ) складала 1480 мг-екв/дм^3 , а обмінна динамічна ємність до проскоку (ОДЄ) досягла всього 689 мг-екв/дм^3 .

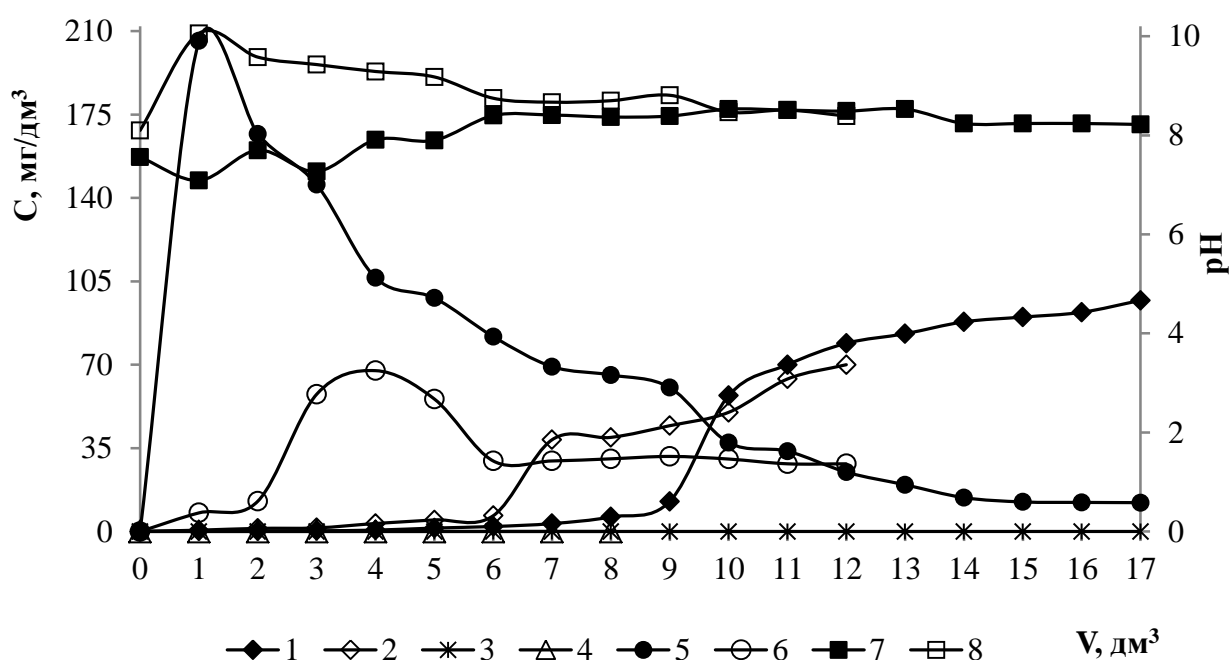


Рисунок 4.19 – Залежність концентрації фосфатів (1; 2), сульфатів (3; 4), хлоридів (5; 6) та рН (7; 8) від об'єму водопровідної води ($\text{Ж} = 3,1 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{Л} = 4,9 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{C}(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм^3 : 105 (1; 3; 5; 7), 83 (2; 4; 6; 8); $\text{C}(\text{Cl}^-)$, мг/дм^3 : 12,07 (1; 3; 5; 7), 28,4 (2; 4; 6; 8); $\text{C}(\text{SO}_4^{2-})$, мг/дм^3 : 36,7 (1; 3; 5; 7), 57 (2; 4; 6; 8)) через аніоніт АВ-17-8 в Cl^- (1; 3; 5; 7) та OH^- (2; 4; 6; 8) формі (ПОДЄ₁ = 1480 мг-екв/дм^3 ; ОДЄ₁ = 689 мг-екв/дм^3 ; ПОДЄ₂ = 930 мг-екв/дм^3 ; ОДЄ₂ = 262 мг-екв/дм^3 ; ОДЄ₃ = 646 мг-екв/дм^3 ; ОДЄ₄ = 713 мг-екв/дм^3) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Таке зниження обумовлено в першу чергу наявністю сульфатів у розчині. Очевидно, що даний аніоніт має вищу селективність по сульфат-аніонах, які є аніонами сильної кислоти. Фосфорна кислота є кислотою середньої сили, заряд фосфат-іонів залежить від рН середовища. При рН більших 7,2 фосфатна група перебуває в основному в дисоційованому стані, утворюючи аніони типу

НО-Р(O)(O⁻)₂. Але ступінь дисоціації даних аніонів нижчий, в порівнянні із сульфатами, тому селективність іоніту по сульфатах вища.

З рисунку 4.19 видно, що сульфат-аніони повністю вилучаються незалежно від форми іоніту та пропущеного об'єму води. В даному випадку обмінні динамічні ємності по сульфатах сягали 646 та 713 мг-екв/дм³ і їх можна розглядати як ємності до проскоку, тому що в обох випадках в пробах фільтрату не було зафіксовано наявності сульфатів. Ці значення в основному обмежені початковими концентраціями сульфатів та об'ємами профільованої води. При вищих концентраціях сульфатів у воді ПОДС аніоніту по сульфатах сягає 1590 мг-екв/дм³, а ОДС_{пр} = 1330 мг-екв/дм³ [262].

У даному випадку зниження ємності по фосфатах на аніоніті в основній формі обумовлено не формою іоніту, а вищою концентрацією сульфатів у воді. Підвищення рН до 9,5 – 10,0 при використанні аніоніту в основній формі недостатньо для повної дисоціації фосфат аніону з утворенням тризарядного аніону типу (O)P(O⁻)₃. Такий аніон утворюється при рН ≥ 11,9. Тому в даному випадку ємність аніоніту по фосфатах визначалась в основному концентрацією конкуруючих сульфат аніонів.

При підвищенні концентрації сульфатів у розчині до 104 мг/дм³ (рис. 4.20) ПОДС аніоніту АВ-17-8 по фосфатах знизилась до 710 мг-екв/дм³. При цьому на початковій стадії іонного обміну з води вилучались одночасно фосфати та сульфати. Після того, як основна маса хлоридів була витіснена з аніоніту сорбовані фосфати почали витіснятись з нього сульфатами за рахунок вищої селективності іоніту по сульфатах. Даний факт підтверджується тим, що концентрація фосфатів у останній пробі сягала 340 мг/дм³, тоді як у вихідному розчині концентрація фосфатів була на рівні 120 мг/дм³.

Отже, можна зробити висновок, що при невисоких концентраціях сульфатів у воді високоосновний аніоніт цілком придатний для вилучення фосфатів із води. Слід відмітити, що в стічних водах Бортницької станції аерації в певні періоди з 2015 по 2017 роки середня концентрація сульфатів сягала 53,4 мг/дм³, що цілком прийнятно для іонообмінного їх вилучення з води. Так,

з рисунку 4.19 видно, що при концентрації сульфатів 57 мг/дм^3 ПОДЄ по фосфатах у водопровідній воді сягала 930 мг-екв/дм^3 , а $\text{ОДЄ}_{\text{пр}} - 261 \text{ мг-екв/дм}^3$. З іншої сторони якщо враховувати, що ГДК фосфатів на скид у Дніпро після очищення води на Бортницькій станції аерації складає $7,5 \text{ мг/дм}^3$, а в питній воді – 3 мг/дм^3 , то тоді обмінна динамічна ємність при межі прискоку $7,5 \text{ мг/дм}^3$ буде 871 мг-екв/дм^3 , а при 3 мг/дм^3 лише 600 мг-екв/дм^3 .

За низьких концентрацій сульфатів у воді досить простою є проблема створення маловідходної технології вилучення фосфатів із води. У даному випадку при використанні високоосновного аніоніту в хлоридній формі можна ефективно очищати воду від фосфатів при зниженні їх концентрацій до $0,1 - 3,0$ або $0,1 - 7,5 \text{ мг/дм}^3$. Це дасть можливість легко вилучати з води велику кількість цінного компоненту. Так при концентрації фосфатів $\sim 60 \text{ мг/дм}^3$ (60 г/м^3) при скиді стічних вод на Бортницькій станції аерації з витратою $\sim 800000 \text{ м}^3/\text{добу}$ можна буде вилучати $\sim 42 \text{ т}$ фосфатів щодоби, що є важливим в умовах дефіциту та високої ціни фосфорних добрив.

Як видно з рисунку 4.21, ступінь вилучення фосфатів на аніоніті в OH^- -формі з дистильованої води був на рівні $99 - 100 \%$ при очищенні 18 дм^3 води на 20 см^3 іоніту, а з водопровідної води, що містить сульфати в концентрації 57 мг/дм^3 , ступінь вилучення сягав 98% при очищенні всього 2 дм^3 води.

Такі ж результати отримано при використанні аніоніту в хлоридній формі, коли ступінь вилучення фосфатів сягав $99 - 100 \%$ при очищенні 6 дм^3 розчину фосфату в дистильованій воді та 99% при очищенні 4 дм^3 водопровідної води з концентрацією сульфатів $36,7 \text{ мг/дм}^3$. У другому випадку результати по очищенню водопровідної води від фосфатів вищі від попередніх в основному за рахунок нижчої концентрації сульфатів.

На лужність води очищеної від фосфатів (рис. 4.22) впливає залишкова концентрація фосфатів, лужність вихідного розчину та форма аніоніту. Більше підлужнення води спостерігається при використанні аніоніту в основній формі (крива 1; 3).

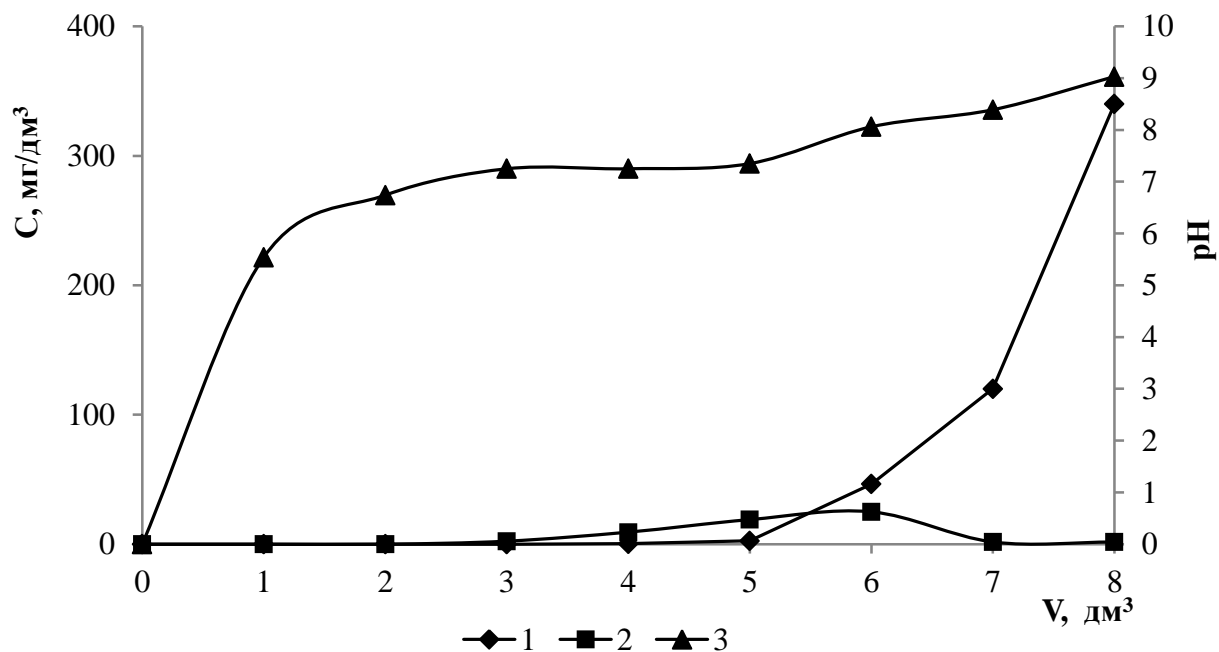


Рисунок 4.20 – Зміна концентрації фосфатів (1), сульфатів (2) та pH (3) в залежності від об'єму пропущеного розчину Na_3PO_4 ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 120 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 104 \text{ мг/дм}^3$) через аніоніт АВ-17-8 в Cl^- -формі ($\text{ПОДС}_1 = 710 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДС}_2 = 805 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

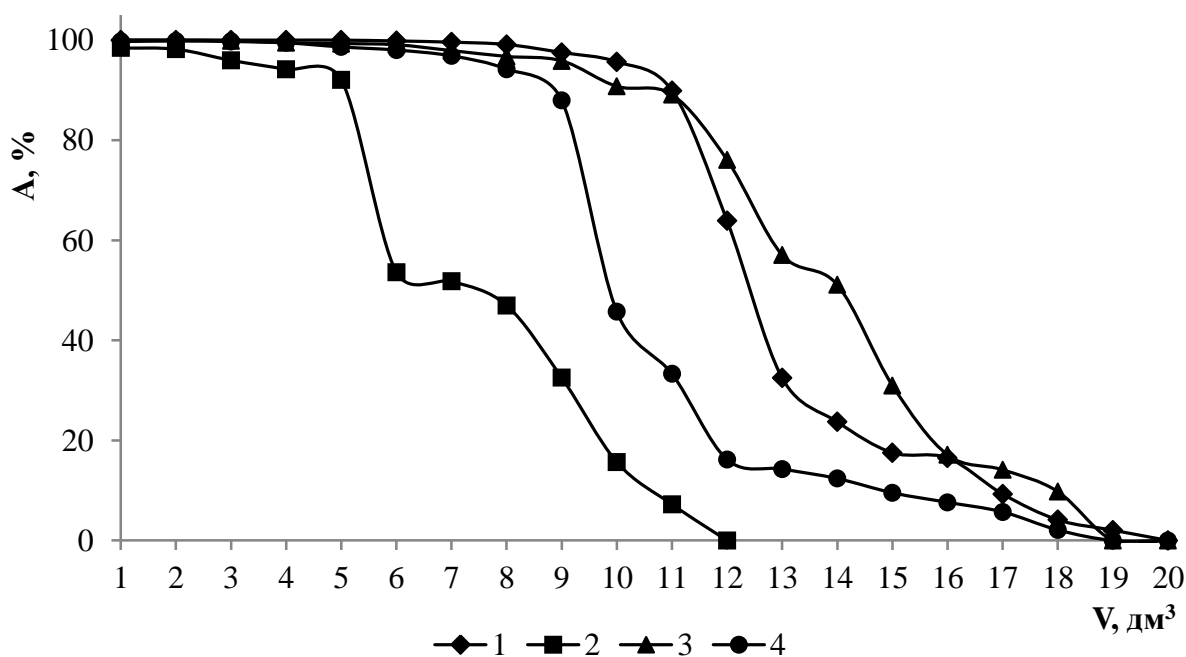


Рисунок 4.21 – Залежність ступеню вилучення фосфатів на аніоніті АВ-17-8 в OH^- (1; 2) та Cl^- (3; 4) формі з модельних розчинів ($C(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм³: 97 (1); 92 (3) та водопровідної води ($C(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм³: 83 (2); 105 (4)) від об'єму профільтрованого розчину ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Висока лужність вихідного розчину, та розчинів в останніх пробах очищеної води (крива 4) обумовлена природною лужністю води та концентрацією фосфатів у воді. Фосфати у воду додавали у вигляді тринатрійфосфату, тому його гідроліз є причиною підвищення лужності розчину.

Якщо розглядати проблему доочищення стічних вод після біологічного очищення, то часто наряду з хлоридами, сульфатами та фосфатами у воді можуть бути присутні нітрат аніони. Тому останні можуть бути конкурентами при сорбції фосфатів із води. Результати, отримані при вилученні фосфатів та нітратів з води на аніоніті АВ-17-8 в основній та хлоридній формі представлені на рисунку 4.23. Як видно з рисунку і фосфати, і нітрати ефективно вилучаються на аніоніті. При цьому ПОДС по фосфатах сягає 576 – 766 мг-екв/дм³, а по нітратах – 719 – 867 мг-екв/дм³.

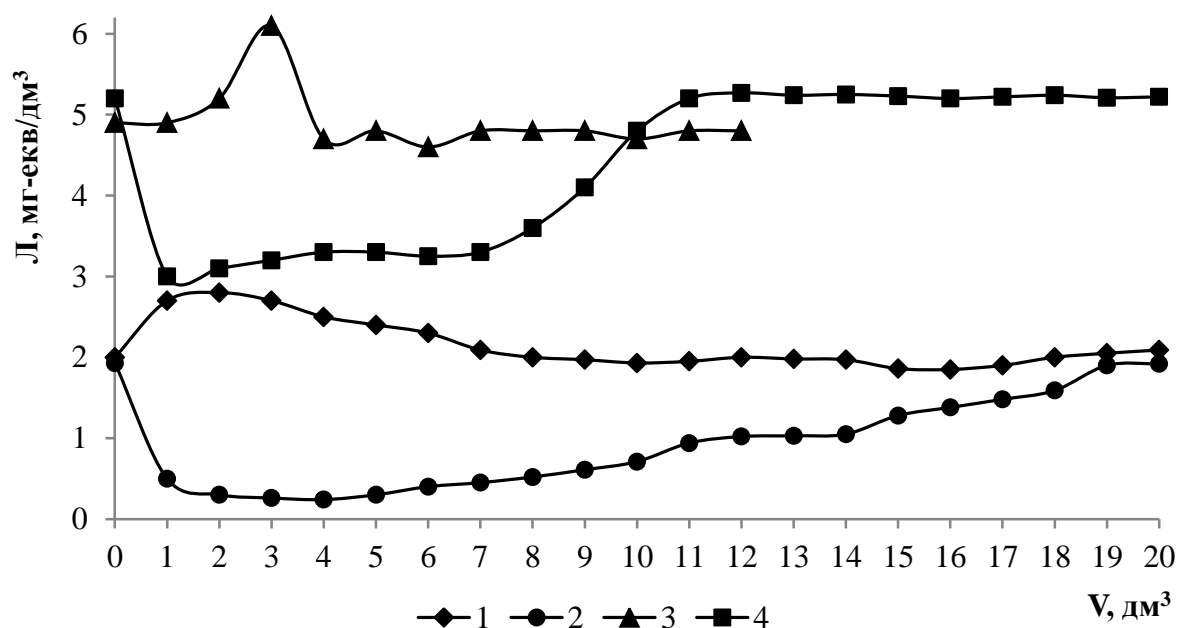


Рисунок 4.22 – Зміна лужності модельного розчину ($C(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм³: 97 (1); 92 (2)) та водопровідної води ($C(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм³: 83 (3); 105 (4)) в залежності від пропущеного об'єму через аніоніт АВ-17-8 в OH^- (1; 3) та Cl^- (2; 4) формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Якщо розглядати дані, приведені на рисунку 4.23, то можна сказати, що фосфати краще сорбуються на аніоніті в основній формі, а нітрати на аніоніті в хлоридній формі. Обумовлено це тим, що фосфати менше гідролізуються в

лужному середовищі і можуть бути присутніми у розчині у вигляді дво- та тризарядних аніонів, що призводить до певного підвищення селективності іоніту по фосфатах. В нейтральному середовищі навпаки, селективність по фосфатах зменшується. Очевидно, що при регенерації іоніту в фосфатно-нітратній формі можна отримувати розчини придатні для виготовлення рідких добрив.

При очищенні води, що містить нітрати, фосфати та сульфати (рис. 4.24) краще всього сорбуються сульфати, які здатні витіснити з аніоніту не лише хлориди, а й нітрати та фосфати. А нітрати здатні витіснити з аніоніту фосфати. Очевидно, що в даному випадку найвища ємність іоніту була по сульфатах. В цілому, при очищенні даного розчину проскок по фосфатах та нітратах спостерігався вже із перших проб. Тому застосовувати іонний обмін для очищення води від нітратів та фосфатів за високих концентрацій сульфатів недоцільно. Ємність аніоніту по сульфатах можна підвищити, якщо фільтроцикл обмежити часом проскоку фосфатів у концентраціях близьких до вихідної.

В цілому ніякі результати по іонообмінному очищенню води не можна вважати позитивними без вирішення проблем регенерації аніонітів та утилізації відпрацьованих регенераційних розчинів. Як видно з рисунку 4.25 десорбція фосфатів з аніону АВ-17-8 відбувається досить ефективно при використанні розчинів хлориду натрію та хлориду амонію концентрацією 10 та 15 %.

Особливо ефективно десорбуються фосфати при використанні 10 %-го розчину NH_4Cl . Уже при питомій витраті регенераційного розчину (q_n) 3 см^3 на 1 см^3 іоніту ступінь десорбції сягає 93,7 %, а при $q_n = 7 \text{ см}^3/\text{см}^3$ фосфати десорбуються повністю. Це дуже важливо, тому що фосфати амонію є цінним мінеральним добривом і саме дана сіль утворюється при регенерації аніоніту хлоридом амонію.

Слід відмітити, що даний розчин також забезпечує ефективну регенерацію аніоніту в змішаній сульфатно-фосфатній формі (рис. 4.26). Повної десорбції фосфатів було досягнуто при $q_n = 6$, а ступінь десорбції сульфатів при ті ж витраті розчину сягав 82 %. Ступінь десорбції 95 % було досягнуто при питомій витраті регенераційного розчину $10 \text{ см}^3/\text{см}^3$.

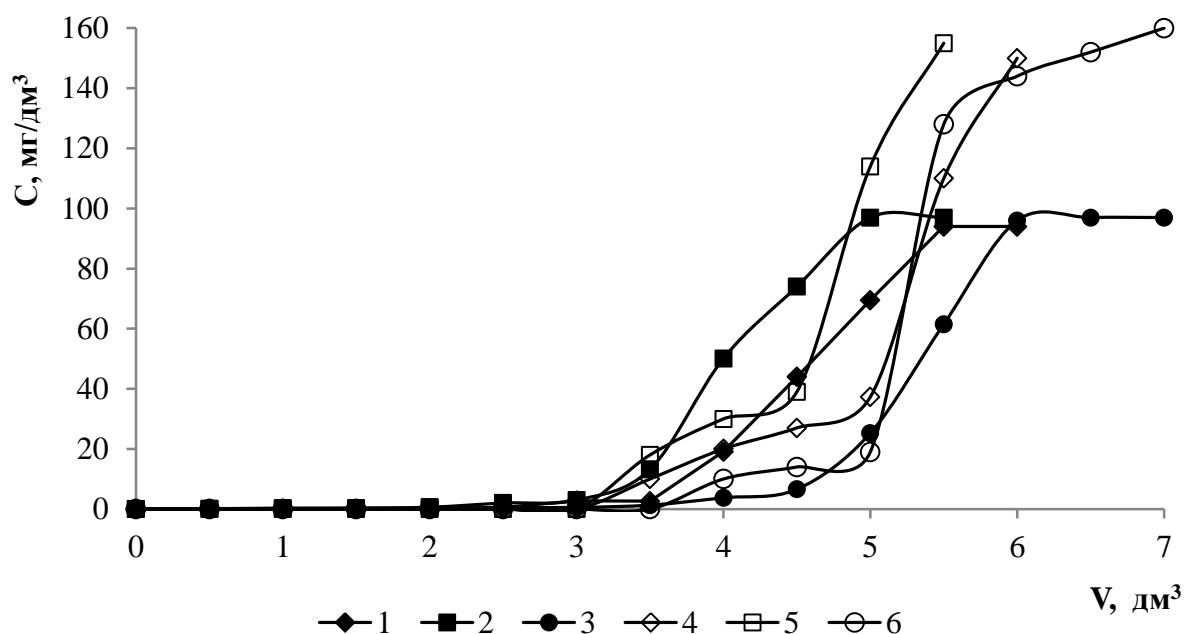


Рисунок 4.23 – Зміна концентрації фосфатів (1; 2; 3) та нітратів (4; 5; 6) в залежності від об'єму пропущеного розчину Na_3PO_4 з концентрацією по фосфатах, мг/дм^3 : 94 (1; 4); 97 (2; 3; 5; 6) та по нітратах 200 мг/дм^3 через аніоніт АВ-17-8 в OH^- -формі (1; 2; 4; 5) та Cl^- -формі (3; 6) ($\text{ПОДС}^1 = 706 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДС}^2 = 576,3 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДС}^3 = 765,7 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДС}^4 = 804,7 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ПОДС}^5 = 719 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ПОДС}^6 = 867,2 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

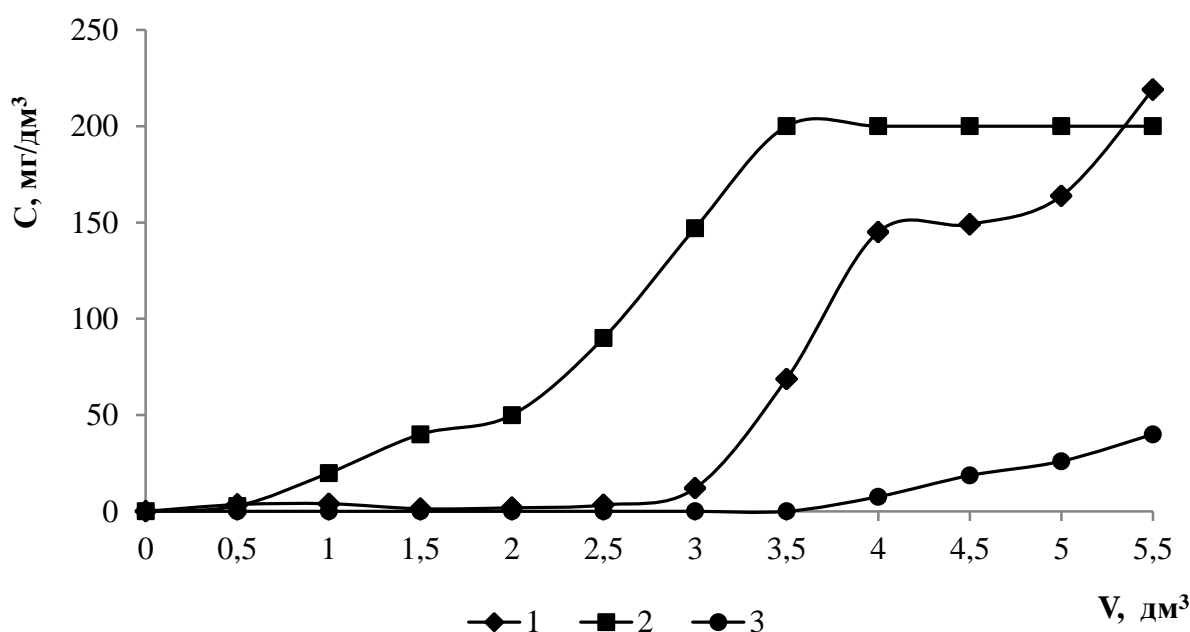


Рисунок 4.24 – Зміна концентрації фосфатів (1), нітратів (2) та сульфатів (3) в залежності від об'єму пропущеного розчину Na_3PO_4 ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 97 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{NO}_3^-) = 200 \text{ мг/дм}^3$, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 160 \text{ мг/дм}^3$) через аніоніт АВ-17-8 в Cl^- -формі ($\text{ПОДС}_1 = 137 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ПОДС}_2 = 342,7 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ПОДС}_3 = 805,3 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДС}_1 = 0 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДС}_2 = 0 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДС}_3 = 583,3 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

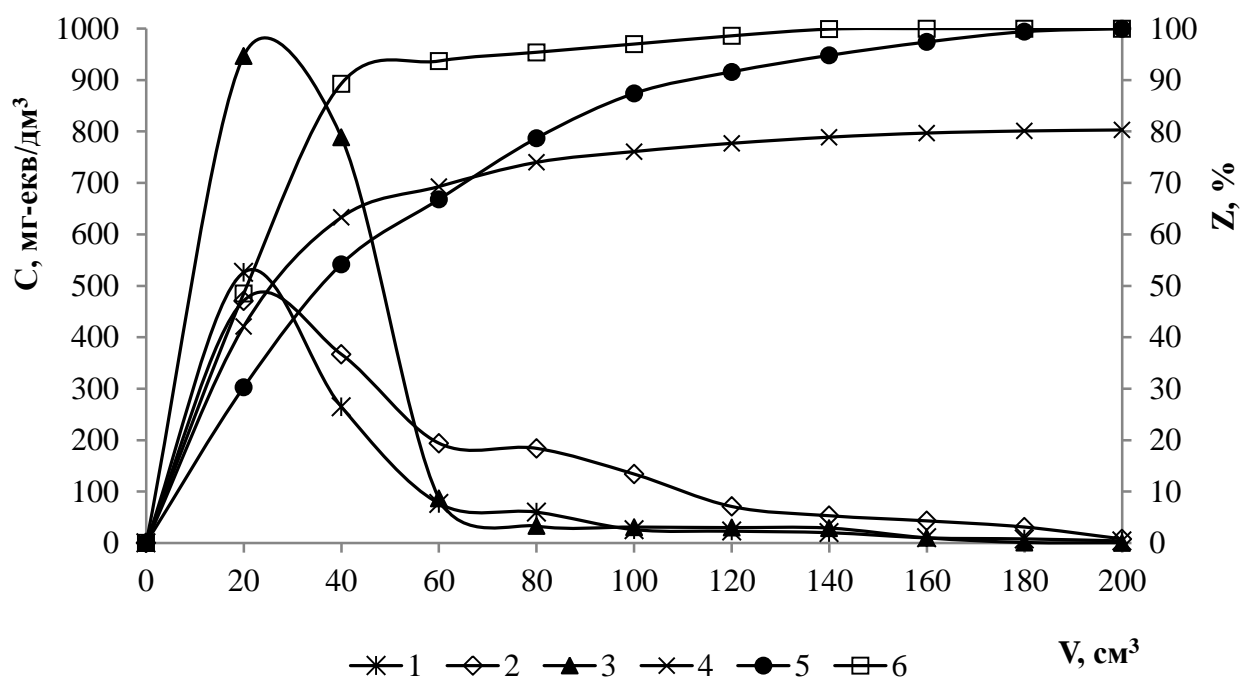


Рисунок 4.25 – Залежність вихідної концентрації фосфатів (1; 2; 3) та ступеню їх десорбції (4; 5; 6) від пропущеного об'єму розчину хлориду натрію концентрацією 10 % (1; 4) та 15 % (2; 5), та розчину хлориду амонію концентрацією 10 % (3; 6) через аніоніт АВ-17-8 в PO_4^{3-} -формі ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

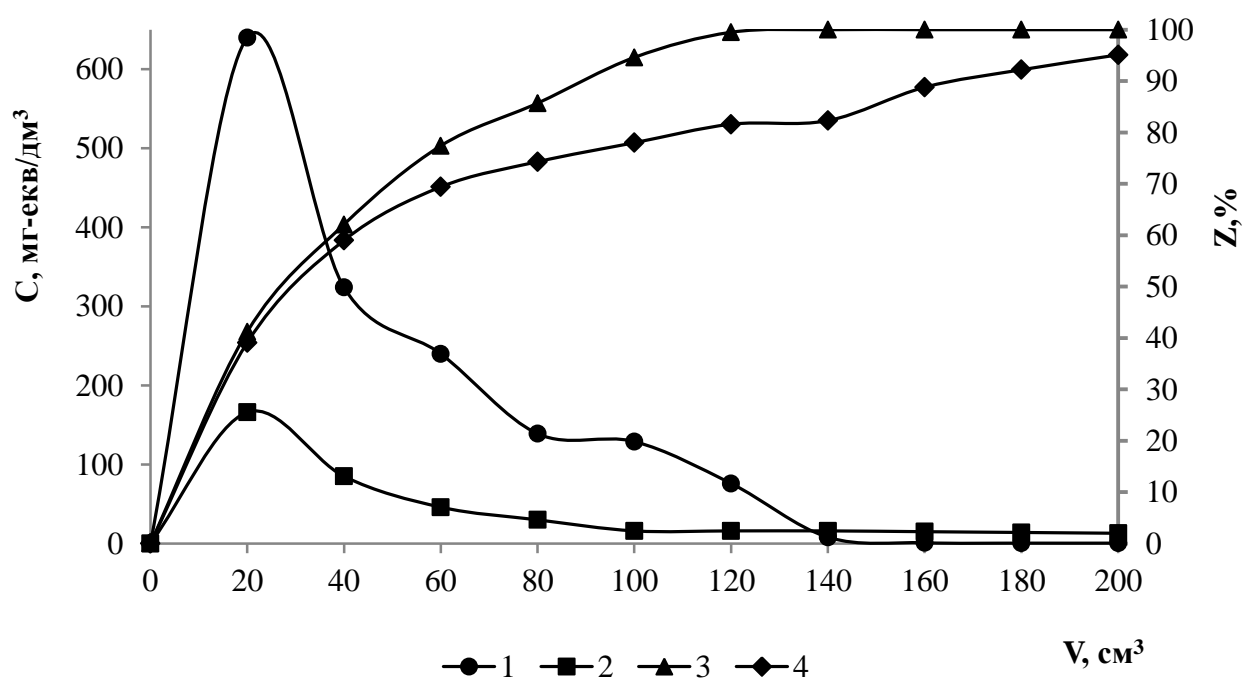


Рисунок 4.26 – Залежність вихідної концентрації фосфатів (1) та сульфатів (2), ступеню десорбції фосфатів (3) та сульфатів (4) від пропущеного об'єму 10 %-го розчину хлориду амонію через аніоніт АВ-17-8 в PO_4^{3-} , SO_4^{2-} -формі ($M_c(\text{PO}_4^{3-}) = 31,095 \text{ mg-equiv/dm}^3$, $M_c(\text{SO}_4^{2-}) = 12,92 \text{ mg-equiv/dm}^3$) ($V_i = 20 \text{ cm}^3$)

Перевагою застосування хлориду амонію для регенерації аніоніту в фосфатній формі є можливість вилучення з нього нерозчинного у воді магній амоній фосфату (струвіту (MgNH_4PO_4)) з повторним використанням розчину в процесах десорбції фосфатів з аніоніту (реакція 4.1) [263]:



При доведенні розчину до рН 9 було досягнуто практично повного вилучення фосфату з розчину при додаванні хлориду магнію у стехіометричній кількості (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Залежність залишкової концентрації фосфатів, магнію та рН середовища від витрати хлориду магнію при обробці розчину фосфату амонію, що містить 80 г/дм^3 хлориду амонію при початкових значеннях рН: 8,0 (I); 9,0 (II)

$[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{Mg}^{2+}]$, моль/моль	Витрата Mg^{2+} , мг- екв/дм ³	$\text{C}(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм ³		$\text{C}(\text{Mg}^{2+})$, мг-екв/дм ³		рН	
		I	II	I	II	I	II
—	—	10000	10000	—	—	8,00	9,00
1:1,00	210,6	3550	0,92	74,21	0,15	5,10	8,69
1:1,05	221,3	3520	0,77	83,45	1,45	5,09	8,66
1:1,07	225,3	3300	0,56	83,95	8,36	5,09	8,67
1:1,10	231,66	3200	0,47	87,81	15,45	5,08	8,65
1:1,15	242,2	3180	0,57	96,52	24,32	5,05	8,66
1:1,20	252,7	3533	0,54	110,72	31,44	5,05	8,65

В цьому випадку для доведення рН до 9 використовували розчин аміаку. Висадження струвіту відбувалося при молярному співвідношенні $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ та MgCl_2 1:1 практично повністю без суттєвого залишку магнію в розчині. Тому такий розчин доцільно використовувати для повторної регенерації аніоніту в фосфатній формі.

Більш ефективно десорбція фосфатів проходить при використанні хлориду амонію. В такому випадку регенерація проходить із утворенням розчинів із більшими концентраціями фосфатів та меншими концентраціями

хлориду амонію. При обробці розчинів хлоридом магнію, як і в першому випадку, виділяється струвіт у вигляді осаду. А в розчині, головним чином присутні хлорид амонію та хлорид магнію (табл. 4.3, 4.4). Залишкові концентрації фосфатів, як і у дослідях, приведених у таблиці 4.2, не перевищували 1 мг/дм^3 у випадку, коли початкове значення рН 9. При рН 8 фосфати висаджувались неефективно.

Із збільшенням концентрації фосфату амонію у регенераційних розчинах при обробці їх хлоридом магнію за початкових значень рН 9 у відпрацьованих регенераційних розчинах зростають залишкові концентрації іонів магнію до досить високих значень. Це є небажаним, тому що при повторному використанні розчинів можливе утворення осадів в порах аніоніту. Проте при підвищенні рН до 10 (табл. 4.5) було досягнуто ефективного вилучення з розчину як фосфатів, так і іонів магнію.

Таблиця 4.3 – Залежність залишкової концентрації фосфатів, магнію та рН середовища від витрати хлориду магнію при обробці розчину фосфату амонію, що містить 60 г/дм^3 хлориду амонію при початкових значеннях рН: 8,0 (I); 9,0 (II)

$[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{Mg}^{2+}]$, моль/моль	Витрата Mg^{2+} , мг-екв/дм ³	$\text{C}(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм ³		$\text{C}(\text{Mg}^{2+})$, мг-екв/дм ³		рН	
		I	II	I	II	I	II
—	—	20000	20000	—	—	8,00	9,00
1:1,00	421,0	6640	0,61	115	110	4,82	8,15
1:1,05	442,0	6560	0,56	120	115	4,80	8,12
1:1,07	450,4	6180	0,53	131	128	4,81	8,12
1:1,10	463,1	7240	0,56	141	138	4,97	8,11
1:1,15	484,2	6775	0,35	155	161	4,76	8,10
1:1,20	505,2	6562	0,36	168	180	4,74	8,13

У випадку наявності у воді, що подається на очистку, сульфатів регенерацію аніоніту доцільно проводити розчином хлористого натрію, який, як показано на рисунку 4.26, також забезпечує ефективну десорбцію фосфатів.

Таблиця 4.4 – Залежність залишкової концентрації фосфатів, магнію та рН середовища від витрати хлориду магнію при обробці розчину фосфату амонію, що містить 50 г/дм³ хлориду амонію при початкових значеннях рН: 8,0 (I); 9,0 (II)

[PO ₄ ³⁻]:[Mg ²⁺], моль/моль	Витрата Mg ²⁺ , мг-екв/дм ³	C(PO ₄ ³⁻), мг/дм ³		C(Mg ²⁺), мг-екв/дм ³		рН	
		I	II	I	II	I	II
—	—	30000	30000	—	—	8,00	9,00
1:1,00	631,8	9550	0,38	181	180	4,69	5,03
1:1,05	663,4	9460	0,34	188	200	4,76	5,01
1:1,07	676,0	8980	0,28	193	246	4,68	5,03
1:1,10	694,9	9190	0,30	215	270	4,68	4,98
1:1,15	726,5	9110	0,29	246	292	4,67	4,96
1:1,20	758,1	9050	0,26	336	318	4,63	4,96

Таблиця 4.5 – Залежність залишкової концентрації фосфатів, магнію та рН середовища від витрати хлориду магнію при обробці розчину фосфату амонію що містить 60 г/дм³ хлориду амонію при початкових значеннях рН: 8,0 (I); 9,0 (II); 10,0 (III)

[PO ₄ ³⁻]: [Mg ²⁺], моль/ моль	Витрата Mg ²⁺ , мг- екв/дм ³	C(PO ₄ ³⁻), мг/дм ³			C(Mg ²⁺), мг-екв/дм ³			рН		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
—	—	20000	20000	20000	—	—	—	8,00	9,00	10,00
1:1,00	421,0	6590	0,65	0,23	118	95	63	4,79	8,20	9,50
1:1,05	442,0	6575	0,59	0,18	125	105	71	7,80	8,17	9,42
1:1,07	450,4	6168	0,51	0,12	137	108	77	4,81	8,15	9,21
1:1,10	463,1	6240	0,53	0,08	149	119	85	4,77	8,12	9,10
1:1,15	484,2	6375	0,35	0,06	164	142	112	4,76	8,10	9,00
1:1,20	505,2	6462	0,32	0,03	198	149	117	4,74	8,05	8,98

При обробці розчину хлориду натрію, що містить фосфати, хлоридом амонію та хлоридом магнію при доведенні рН лугом до 9 – 10 легко можна виділяти з нього струвіт (реакція 4.2).



Проте даний розчин окрім фосфатів буде містити сульфати, які також добре десорбуються з аніоніту АВ-17-8 [264]. За даними тих же авторів,

відновлення регенераційного розчину, що містить сульфати, відбувалось при його обробці хлористим кальцієм з висадженням гіпсу, придатного до переробки у будівельні матеріали. Видаляти залишок кальцію краще при обробці розчину содою з висадженням карбонату кальцію. Після освітлення відстоюванням та фільтруванням розчин придатний для повторного використання при регенерації аніоніту АВ-17-8 в сульфатно-фосфатній формі.

Аніоніт АВ-17-8 у фосфатній формі добре регенерується розчинами соди та гідроксиду калію. За ефективністю регенерації дані розчини не поступаються хлориду амонію (рис. 4.27). Перевагою лужних розчинів є те, що при наявності у розчинах нітратів висадження струвіту є недоцільним. Але при нейтралізації відпрацьованих розчинів азотною чи фосфорною кислотою їх можна повністю використовувати у виробництві рідких добрив.

Високу ефективність десорбції фосфатів (рис. 4.28) забезпечує використання розчину сульфату амонію.

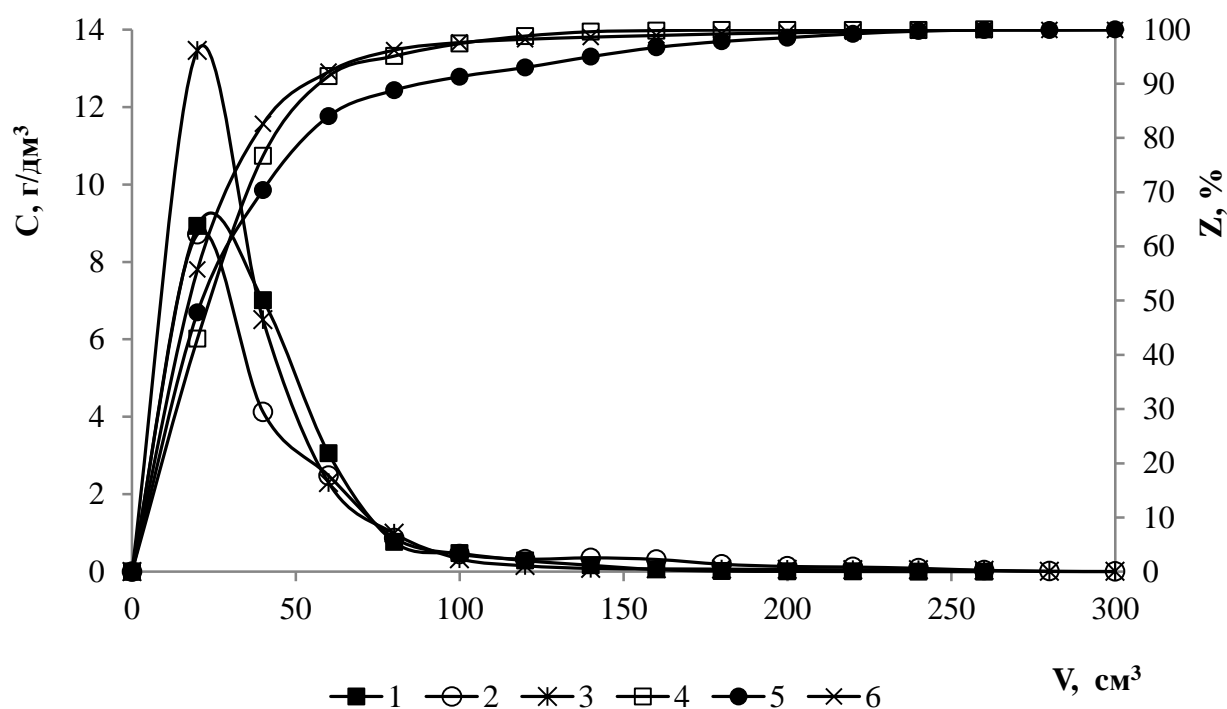


Рисунок 4.27 – Залежність концентрації фосфатів (1; 2; 3) та ступеню їх десорбції (4; 5; 6) від об'єму пропущених регенераційних розчинів: 6 % карбонату натрію (1; 4), 7 % гідроксиду калію (2; 5) та 10 % хлориду амонію (3; 6) через аніоніт АВ-17-8

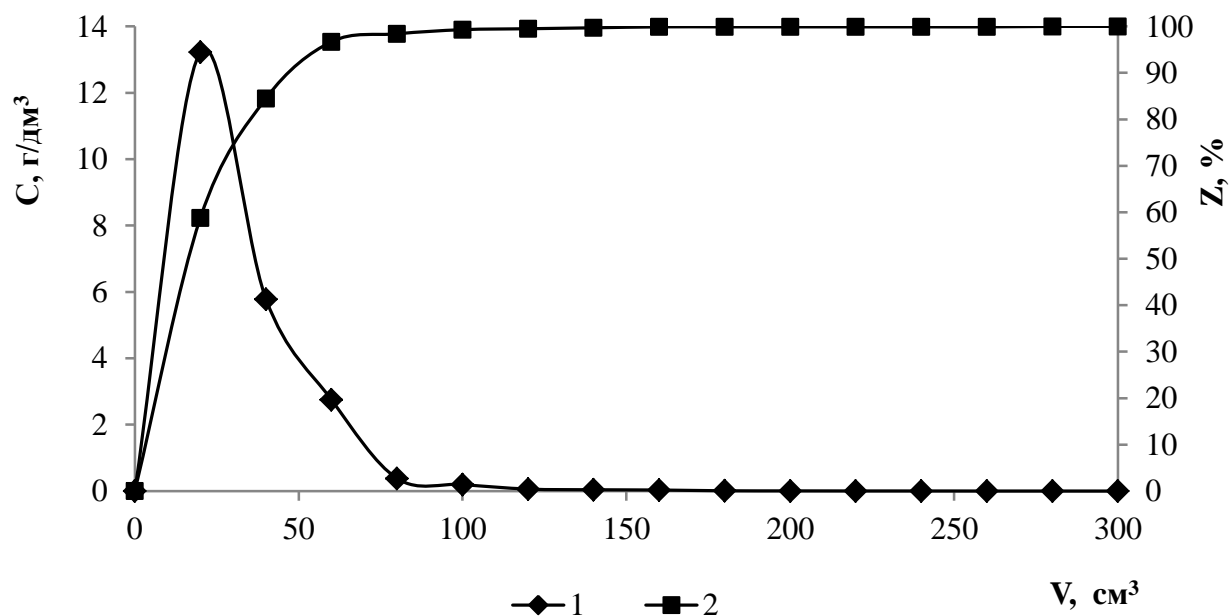


Рисунок 4.28 – Залежність концентрації фосфатів у регенераційному розчині (1) та ступеню їх десорбції (2) з аніоніту АВ-17-8 від питомої витрати 6 % розчину сульфату амонію

У даному випадку розчин, що містить сульфати, фосфати, амоній, а також, можливо, й нітрати придатний для виробництва рідких добрив. Аніоніт в сульфатній формі ефективно сорбує нітрати. За відсутності нітратів у воді, що очищається, аніоніт можна легко переводити в хлоридну форму із виділенням сульфатів у вигляді гіпсу.

4.2.1 Математична обробка процесу реагентного висадження фосфатів

В даному розділі були вивчені процеси висадження фосфат іонів хлоридом магнію за різних значень рН.

Осадження проводилося в ємностях об'ємом 100 см³ із розчинів фосфату амонію. В розчин додали хлорид амонію в концентрації 50 г/дм³ та довели рН розчину до значень 8 та 9 розчином NaOH. В подальшому у отримані розчини вносили хлорид магнію в різному співвідношенні відповідно до вмісту фосфатів. Початкова концентрація фосфатів складала 30 г/дм³.

При проведенні досліджень та впровадження методу важливим є виявити всі впливаючі параметри, а також оцінити ступінь їх впливу на процес при оптимальних умовах його проведення.

На основі методики [240] були розраховані рівняння регресії для виведення залежності залишкової концентрації фосфатів від витрати магнію та pH розчину. Для розрахунку використовувався повний факторний план (ПФП) типу 2^2 (табл. 4.6).

Після перевірки результатів дослідження на відповідність, оцінки значущості отриманих коефіцієнтів та перевірки адекватності рівняння регресії були проведені обчислення, в результаті яких невідома залежність набула наступного вигляду:

$$Y = 4,65 - 0,125 \cdot X_1 - 4,65 \cdot X_2 + 0,125 \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (4.3)$$

Далі необхідно замінити в отриманому рівнянні кодові значення натуральними: $X_1 = \frac{(B_{Mg^{2+}} - 694,95)}{63,15}$; $X_2 = \frac{(pH - 8,5)}{0,5}$. Підставивши їх у рівняння регресії та спростивши отримали залежність в натуральному вигляді:

$$Y = 108,45 - 0,0356 \cdot B_{Mg^{2+}} - 12,05 \cdot pH + 0,00396 \cdot B_{Mg^{2+}} \cdot pH \quad (4.4)$$

Таблиця 4.6 – План-матриця ПФП 2^2 і результати дослідження електролітичного окислення амонію

№ п/п	Матриця планування				Натуральне значення факторів		Значення параметрів оцін-
	x_0	x_1	x_2	$x_1 x_2$	$B(Mg^{2+})$, мг-екв/дм ³	pH	$C(PO_4^{3-})$, г/дм ³
1	+1	+1	+1	+1	758,1	9	0,00026
2	+1	+1	-1	-1	758,1	8	9,05
3	+1	-1	+1	-1	631,8	9	0,00038
4	+1	-1	-1	+1	631,8	8	9,55

Рішення приведенного рівняння лежить на площині, що представлена на рисунку 4.29.

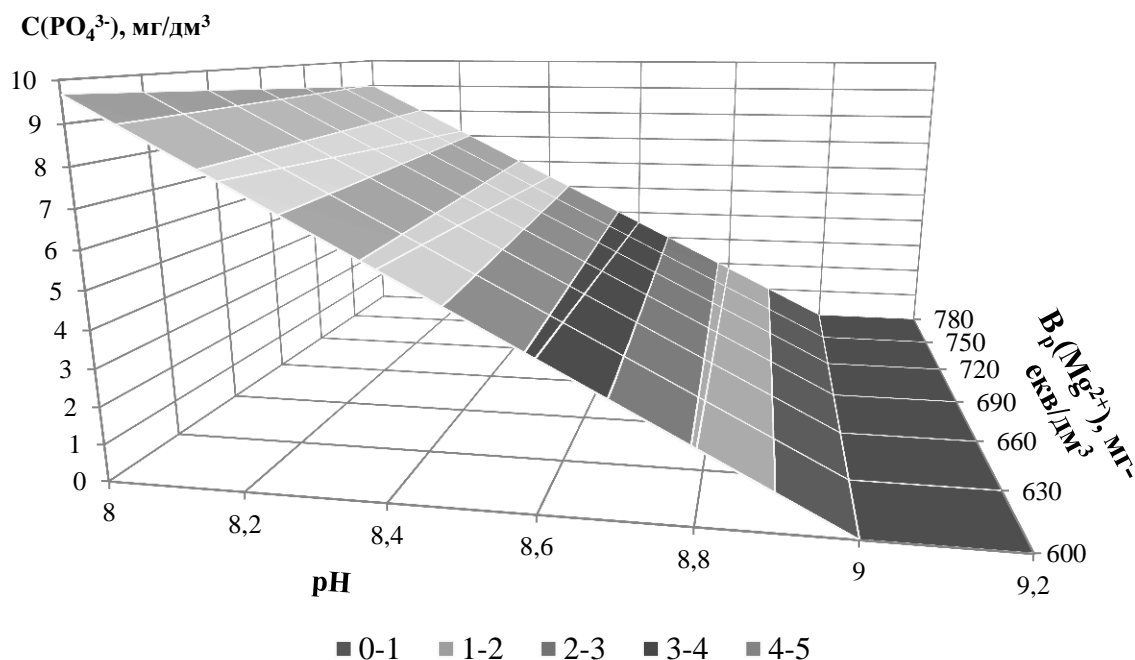


Рисунок 4.29 – Графічне відображення результатів розрахунку ПФП типу 2² при висадженні фосфатів із розчинів

З рисунку видно, що ефективність висадження фосфатів значно залежить від рН середовища. Тобто, чим вище рН розчину, тим краще буде проходити процес висадження фосфатів з розчину у вигляді струвиту. Виходячи з графіку можна також зробити висновок, що збільшення витрати магнію покращує ефективність осадження фосфатів, але не суттєво.

Виходячи з аналізу даного графіку встановлено, що експериментальні точки, які використовувалися при розрахунку рівняння регресії, знаходяться у межах побудованої площини рішень, що підтверджує адекватність використаного рівняння. Використовуючи отримані рівняння регресії можна розрахувати залишкову концентрацію фосфатів, що встановиться в залежності від витрати хлориду магнію та реакції середовища.

4.3 Вилучення фосфатів із води методом електрокоагуляції

Найпростішим методом вилучення фосфатів із водних розчинів є реагентний метод, що оснований на їх висадженні при обробці розчинів солями залі-

за та алюмінію. Проте даний спосіб передбачає додавання у розчини солей алюмінію та заліза і супроводжується забрудненням води хлоридами або сульфатами. Більше того, при значних концентраціях фосфатів солі металів використовуються в значних концентраціях, що призводить до значного підкислення води в наслідок їх гідролізу (табл. 4.7 та 4.8). При цьому ступінь вилучення фосфатів не перевищує 81 % при використанні сульфату алюмінію та менший 15 % при використанні хлориду заліза (III). За цих умов відбувається значне забруднення води іонами металів. У випадку алюмінію їх концентрація сягає 8,5 – 50,7 мг/дм³, а у випадку заліза перевищує 54 мг/дм³. Кращих результатів можна досягти при доведенні рН середовища до 7,5 – 8,5, але при цьому у воду необхідно додавати лужні реагенти.

Таблиця 4.7 – Залежність ефективності висадження фосфатів із розчинів з початковою концентрацією фосфатів 100 мг/дм³ від витрати сульфату алюмінію

№ п/п	Співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{Al}^{3+}]$, моль/ моль	Витрата $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, мг-екв/дм ³	$\text{C}(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм ³	$\text{C}(\text{Al}^{3+})$, мг/дм ³	pH	Е, %;
—	—	—	100,00	—	9,611	—
1	1:1,0	3,159	25,00	8,5	4,100	75,0
2	1:1,1	3,474	19,05	25,4	3,868	81,0
3	1:1,2	3,789	21,25	28,5	3,781	78,8
4	1:1,5	4,737	23,00	37,5	3,627	77,0
5	1:2,0	6,316	28,50	50,7	3,534	71,5

Таблиця 4.8 – Залежність ефективності висадження фосфатів із розчину о-фосфату натрію ($\text{C}(\text{PO}_4^{3-}) = 100$ мг/дм³) від витрати хлориду заліза (III)

№ п/п	Співвідношення $[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{Fe}^{3+}]$, моль/ моль	Витрата FeCl_3 , мг-екв/дм ³	$\text{C}(\text{PO}_4^{3-})$, мг/дм ³	$\text{C}(\text{Fe}^{3+})$, мг/дм ³	pH	Е, %;	
						$[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{Fe}^{3+}]$
—	—	—	100,00	—	9,611	—	—
1	1:1,0	3,159	52,62	2,88	2,684	47,5	8,9
2	1:1,1	3,474	55,16	3,00	2,556	44,9	14,3
3	1:1,2	3,789	58,65	3,60	2,506	41,6	5,3
4	1:1,5	4,737	73,86	4,50	2,488	26,3	6,3
5	1:2,0	6,316	79,25	5,81	2,325	20,9	7,9

Значно кращих результатів було досягнуто при використанні методів електрокоагуляції [6]. Так, при обробці о-фосфату натрію у однокамерному електролізері із сталним (сталь 20) та алюмінієвим (АД-0) анодами було досягнуто ефективного висадження фосфатів. За 2,5 години електролізу при щільності струму $1,3 \text{ А/дм}^2$ концентрація фосфатів знизилась до 0,5 та $1,0 \text{ мг/дм}^3$ (рис. 4.30). Правда при цьому рН розчинів зріс до 11,4, що є небажаним.

Таке значне підлучення середовища зумовлено високими значеннями рН вихідних розчинів, так як фосфат натрію при гідролізі спричиняє підвищення рН середовища. Так, початкові значення рН були на рівні 10,58. Крім того, в процесі електролізу на катоді при виділенні водню утворюються гідроксид аніони.

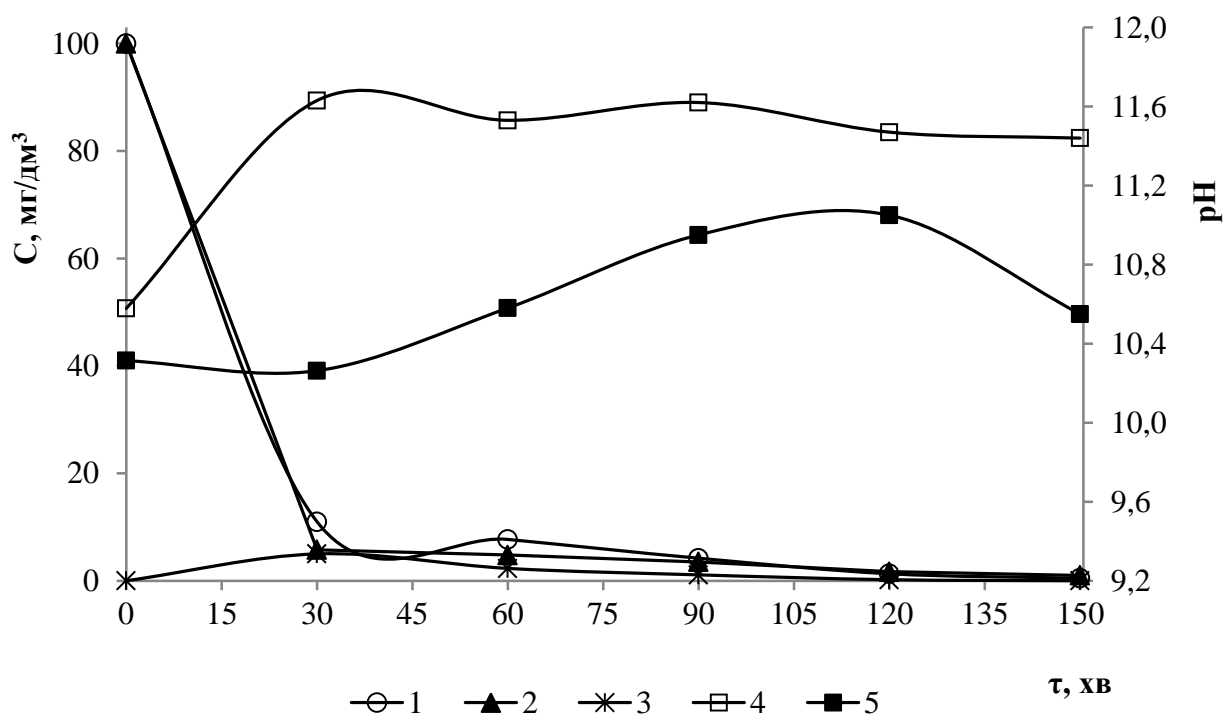


Рисунок 4.30 – Залежність концентрації фосфатів (1; 2), іонів заліза (3) та рН середовища (4; 5) від часу електролізу розчину о-фосфату натрію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) у дистильованій воді при щільності струму $1,3 \text{ А/дм}^2$ в однокамерному електролізері при використанні катоду із нержавіючої сталі та аноду із сталі 20 (1; 3; 4) та алюмінію АД-0 (2; 5)

Анодні процеси проходять, головним чином, з окисленням металів та переходом у розчин катіонів Fe^{2+} та Al^{3+} . Іон Fe^{2+} в подальшому окислюється ки-

снем, що утворюється на аноді, до Fe^{3+} . Крім того, при вибраній густині струму метали розчиняються у надеквівалентній кількості, що призводить до забруднення води металами. Тому в подальшому щільність струму знизили до $0,45 \text{ А/дм}^2$ і проводили висадження фосфатів електрокоагулюванням при початкових рН розчинів 3,23 та 7,34 (рис. 4.31, 4.32).

Як видно з рисунку 4.31 за даних умов було досягнуто ефективного вилучення фосфатів за 30 – 45 хвилин електролізу. При цьому при використанні алюмінієвого аноду при початковому рН розчину у дистильованій воді 3,23 фосфати було практично повністю видалено за 30 хвилин. Концентрація фосфатів знизилась із 100 до $0,8 \text{ мг/дм}^3$. За той же час при використанні залізного аноду концентрація фосфатів знизилась до $2,5 \text{ мг/дм}^3$ при концентрації заліза у розчині на рівні $8,0 \text{ мг/дм}^3$. У подальшому при зростанні рН розчину до 8,9, а далі до 9,8 вміст фосфатів знизився до 1,0 та $0,8 \text{ мг/дм}^3$. Концентрація заліза знизилась до $2,0 \text{ мг/дм}^3$ за 45 хвилин, а за годину залізо висадилося повністю.

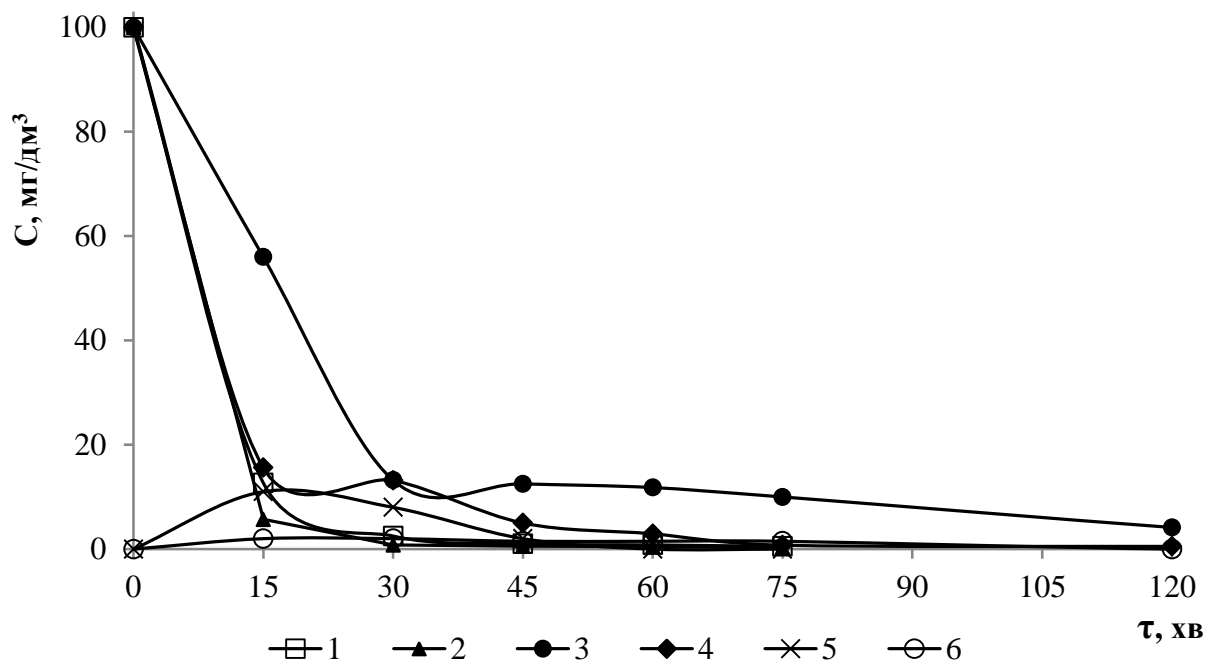


Рисунок 4.31 – Вплив часу електролізу розчинів о-фосфорної кислоти (2; 4; 6) та дигідрофосфату натрію (1; 3; 5) ($\text{C}(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) у дистильованій воді на залишкові концентрації фосфатів (1; 2; 3; 4) та заліза (5; 6) від часу електролізу в однокамерних електролізерах із сталевими (сталь 20) (1; 3; 5; 6) та алюмінієвими (АД-0) (2; 4) анодами при щільності струму $0,45 \text{ А/дм}^2$

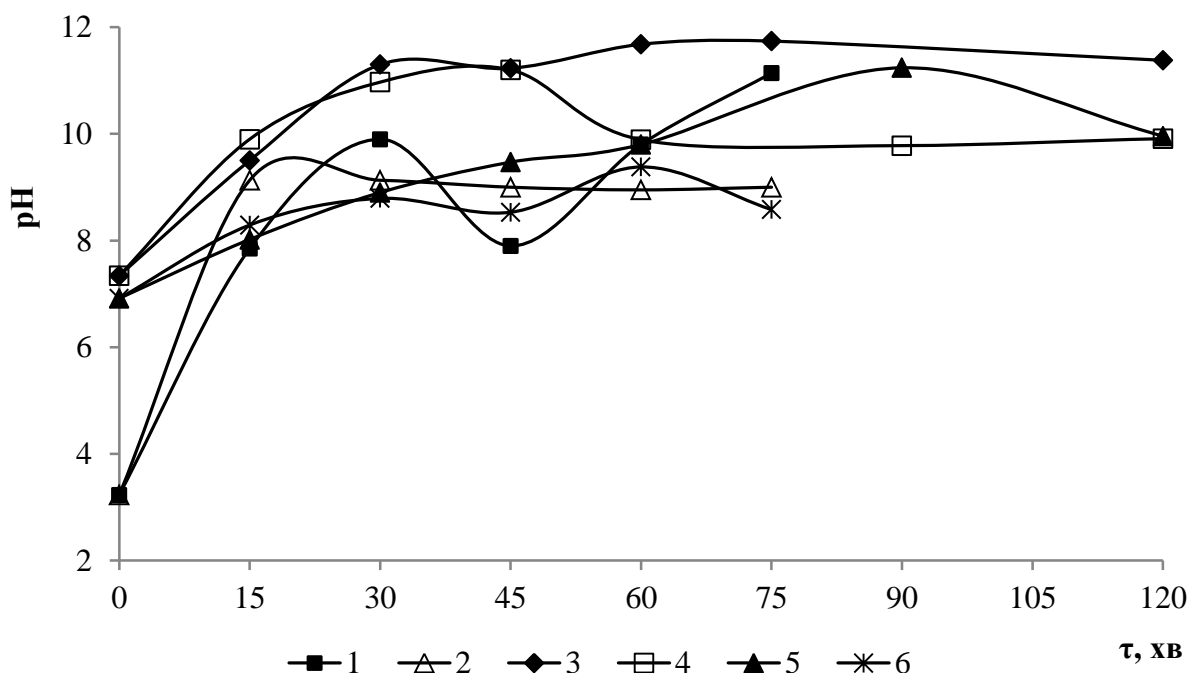


Рисунок 4.32 – Зміна pH середовища розчинів H_3PO_4 (1; 2) та NaH_2PO_4 (3; 4; 5; 6) ($\text{C}(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) у дистильованій (1; 2; 3; 4) та водопровідній (5; 6) воді із часом електролізу в однокамерних електролізерах із сталевими (сталь 20) (1; 3; 5) та алюмінієвими (АД-0) (2; 4; 6) анодами при щільності струму $0,45 \text{ А/дм}^2$

Слід відмітити, що процес електрокоагулювання проходить, як мінімум, у дві стадії – розчинення аноду з утворенням катіонів заліза та алюмінію, та утворення малорозчинних фосфатів заліза та алюмінію. У випадку сталюго аноду таких стадій може бути три. Це пов'язано із утворенням на першій стадії катіонів Fe^{2+} та подальшим їх окисленням у слаболужному середовищі до Fe^{3+} . Саме тому висадження фосфатів при використанні алюмінієвих анодів проходить швидше.

Проте при початковому pH розчину фосфатів у дистильованій воді на рівні 7,34 процес висадження фосфатів сповільнюється не лише у випадку використання сталюго, але й алюмінієвого анодів. Можливо, що в даному випадку відбувається пасивування анодів при напрузі 30 – 50 В, що сповільнює розчинення анодів. Надалі при підвищенні pH до 10 – 11 розчинність алюмінію у воді зростає, внаслідок його амфотерності, що спричиняє підвищення ефективності висадження фосфатів. При зростанні pH також прискорюється реакція окислення заліза (II) до заліза (III), що також сприяє як висадженню фосфатів,

так і видаленню заліза із води. У даному випадку концентрація заліза у розчині не перевищує $2,0 \text{ мг/дм}^3$, а за 105 хвилин залізо з води видаляється повністю.

Слід відмітити, що початкове підкислення розчинів до рН 3,23 забезпечує допустимі рівні рН очищеної води. При використанні залізних анодів з початковим значенням рН 7,34 реакція середовища очищеної води сягає 9,98, що перевищує допустимий рівень (8,5).

При очищенні методом електрокоагуляції розчинів фосфатів у водопровідній воді з початковим значенням рН 6,92 та концентрації фосфатів 100 мг/дм^3 було досягнуто ефективного очищення води як при використанні алюмінієвого, так і залізного анодів (рис. 4.33). При цьому за використання залізного аноду основна маса фосфатів виділилась уже за 15 хвилин, а при використанні алюмінієвого аноду – за 45 хвилин. У першу чергу це пов'язано з тим, що у водопровідній воді завжди присутні хлориди, які перешкоджають пасивації анодів та сприяють підвищенню швидкості їх розчинення. За 45 хвилин із розчину також видаляються іони заліза, а рН води при використанні сталевих анодів не перевищує 9,95, а для алюмінієвих анодів рН знаходиться практично в допустимих межах 8,29 – 8,58.

Ступінь очищення фосфатів при використанні залізних анодів за 15 хвилин досягає 98 % та в подальшому зростає до 99 % за 1,5 години електролізу. Для алюмінієвих анодів ступінь вилучення фосфатів сягає 89 % за 15 хвилин, а за 45 хвилин – 99,5 %. У всіх попередніх випадках (рис. 4.34) при вилученні фосфатів із розчинів у дистильованій воді ступені вилучення фосфатів були також досить високими, але лише у випадку електролізу слабких розчинів вони наближались до результатів, отриманих у водопровідній воді.

Це можна пояснити тим, що у слабкому середовищі або за присутності хлоридів у водопровідній воді електроди не пасивуються і розчинення анодів проходить швидше. В усіх інших випадках процес електрокоагуляції сповільнюється за рахунок часткової пасивації анодів.

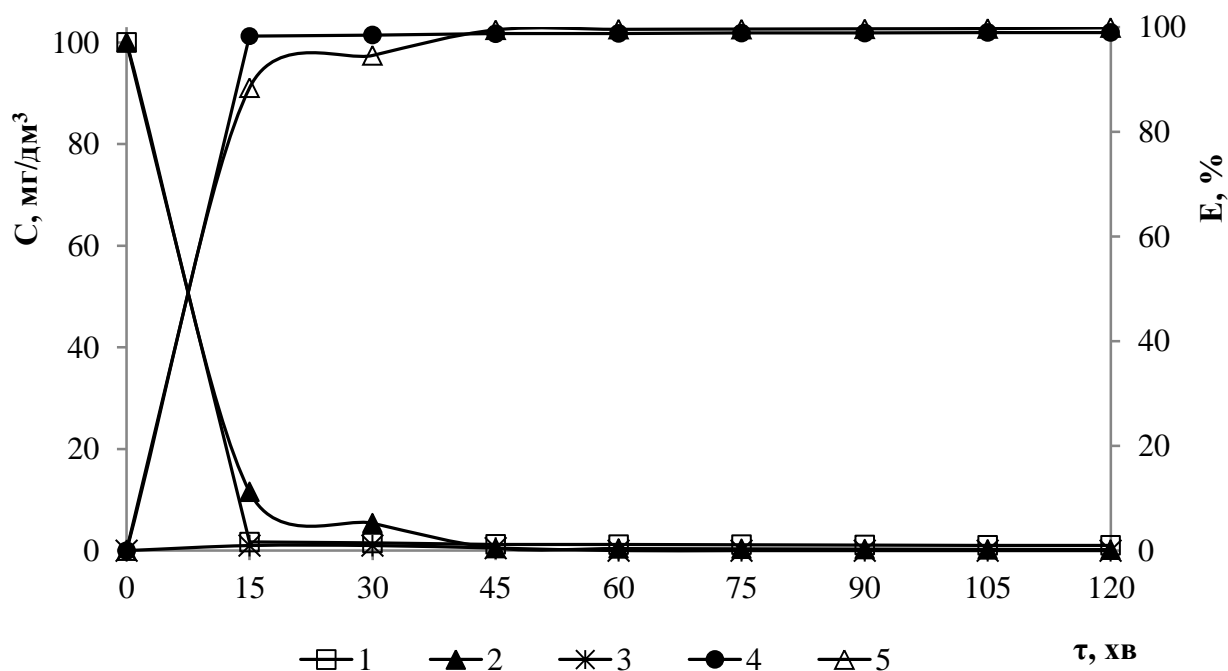


Рисунок 4.33 – Залежність залишкових концентрацій фосфатів (1; 2) та заліза (3), ступеню очистки води від фосфатів (4; 5) від часу електролізу розчину дигідрофосфату натрію ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) у водопровідній воді при щільності струму $0,45 \text{ А/дм}^2$ в однокамерному електролізері при використанні аноду із сталі 20 (1; 3; 4) та алюмінію АД-0 (2; 5)

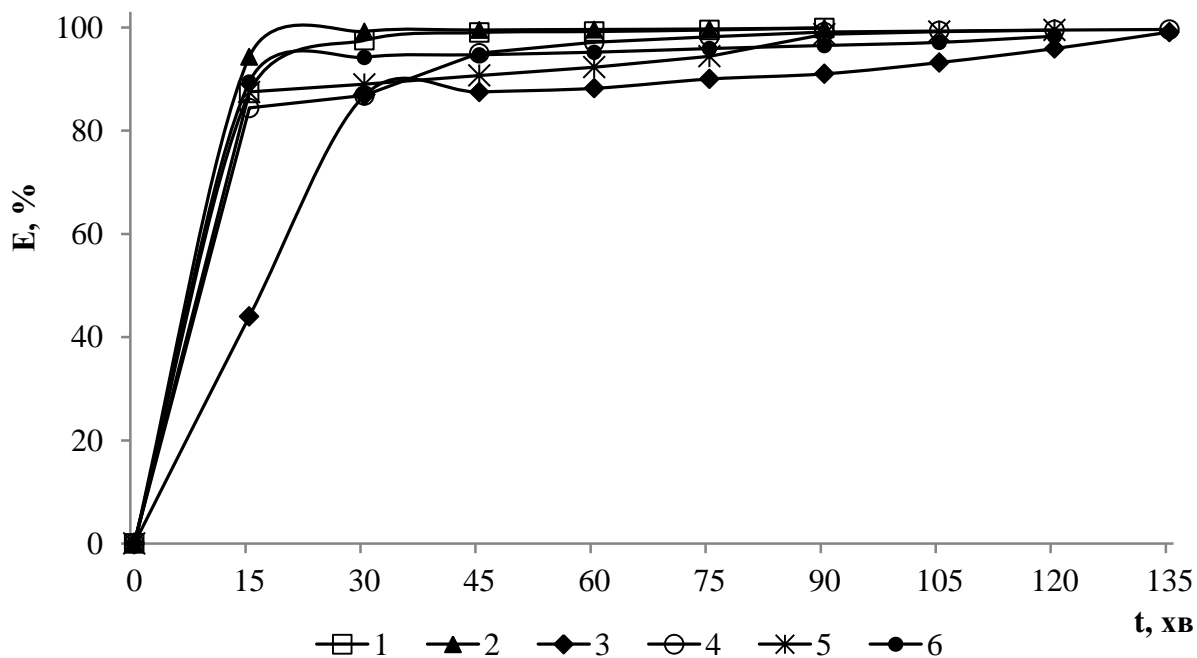


Рисунок 4.34 – Залежність ступеню очищення розчинів H_3PO_4 (1; 2), NaH_2PO_4 (3; 4) та Na_3PO_4 (5; 6) у дистильованій воді ($C(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) від часу електролізу у однокамерних електролізерах при використанні анодів із сталі (ст. 20) (1; 3; 5) та алюмінію АД-0 (2; 4; 6) при щільності струму $0,45 \text{ А/м}^2$ (1; 2; 3; 4) та $1,3 \text{ А/м}^2$ (5; 6)

Витрата електроенергії в процесі електрокоагуляції фосфатів показана на рисунку 4.35. Слід відмітити, що витрата електроенергії збільшується з часом проведення електролізу. При цьому найбільша витрата була при електролізі о-фосфату натрію. Так при використанні сталюого аноду (ст. 20) витрата енергії сягала 83 кВт·год/г-екв, а при використанні алюмінієвого аноду (АД-0) – 67,4 кВт·год/г-екв. В той же час, при використанні H_3PO_4 та NaH_2PO_4 витрата електроенергії при використанні сталюого аноду була в межах 18 – 25 кВт·год/г-екв, а для алюмінієвого аноду – в межах 9 – 24 кВт·год/г-екв. Загалом, якщо порівнювати сталюий та алюмінієвий аноди, то використання алюмінієвого аноду супроводжується дещо нижчими витратами електроенергії в усіх процесах електролізу.

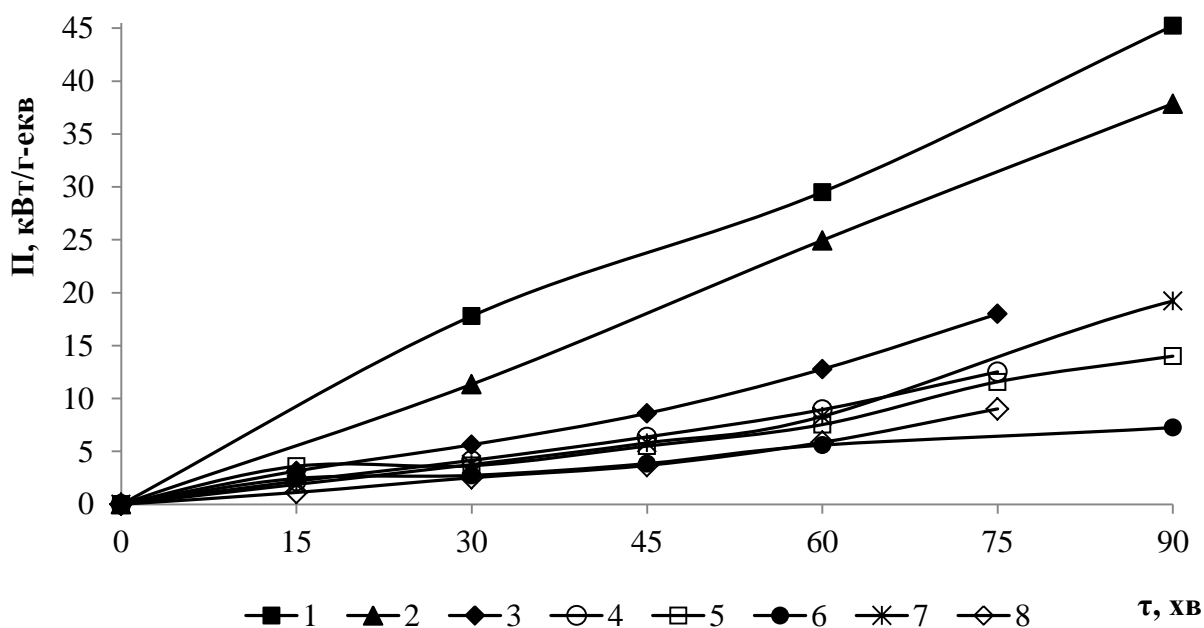


Рисунок 4.35 – Залежність витрати електроенергії на висадження фосфатів із розчинів Na_3PO_4 (1; 2), H_3PO_4 (3; 4), NaH_2PO_4 (5; 6; 7; 8) у дистильованій (1; 2; 3; 4; 5; 6) та водопровідній воді (7; 8) ($\text{C}(\text{PO}_4^{3-}) = 100 \text{ мг/дм}^3$) від часу електролізу у однокамерних електролізерах при використанні анодів із сталі (ст. 20) (1; 3; 5; 7) та алюмінію АД-0 (2; 4; 6; 8) при щільності струму $0,45 \text{ А/м}^2$ (3; 4; 5; 6; 7; 8) та $1,3 \text{ А/м}^2$ (1; 2)

Збільшення витрати електроенергії на висадження фосфатів із часом електролізу обумовлене зниженням за даних умов концентрації фосфатів у розчинах, що зумовлює необхідність у збільшенні надлишку іонів металів.

4.4 Маловідходні технології очищення води від нітратів та фосфатів

На основі отриманих результатів щодо ефективності іонообмінного очищення води від нітратів та фосфатів розроблено принципові схеми очищення води від даних речовин.

Найпростіше вирішуються проблеми очищення артезіанських та джерельних вод від нітратів. Досить часто при організації систем водозабезпечення сільського населення, населення невеликих міст та селищ міського типу виникає проблема очищення води від нітратів. Це пов'язано з тим, що досить часто джерельні та артезіанські води, які за всіма показниками відповідають вимогам до якості питної води характеризуються значним перевищенням допустимих концентрацій по нітратах. При цьому концентрації нітратів сягають 90 – 250 мг/дм³, а інколи мають і вищі значення.

В даному випадку проблему можна вирішити використавши на стадії водопідготовки аніонообмінні фільтри заповнені високоосновним аніонітом. Як було показано в підрозділі 4.1 (стор. 133) нітрати добре сорбуються на високоосновному аніоніті як в хлоридній, так і сульфатній формі. Так як допустима концентрація сульфатів значно вища за допустиму концентрацію нітратів, то аніоніт можна використовувати в сульфатній формі. Як правило в джерельних та артезіанських прісних водах вміст сульфатів не перевищує 50 – 70 мг/дм³, тому при переході сульфатів у води при витісненні нітратами з аніоніту їх концентрація не буде перевищувати допустимі рівні.

Принципову технологічну схему очищення води від нітратів представлено на рисунку 4.36. В даному випадку нітрати вилучаються з води за рахунок сорбції на аніоніті. Регенерацію аніоніту доцільно здійснювати розчином сульфату амонію, який забезпечує ефективну десорбцію нітратів. Відпрацьовані регенераційні розчини, які містять сульфати та нітрати доцільно використовувати при виробництві рідких добрив. Їх можна використовувати безпосередньо як добрива. Промивні води необхідно використовувати для приготування регенераційних розчинів. Воду якою здійснюється спущення іоніту ви-

користовують повторно, скидаючи її в приймальний резервуар. Знезараження води забезпечується її озонуванням перед резервуаром чистої води.

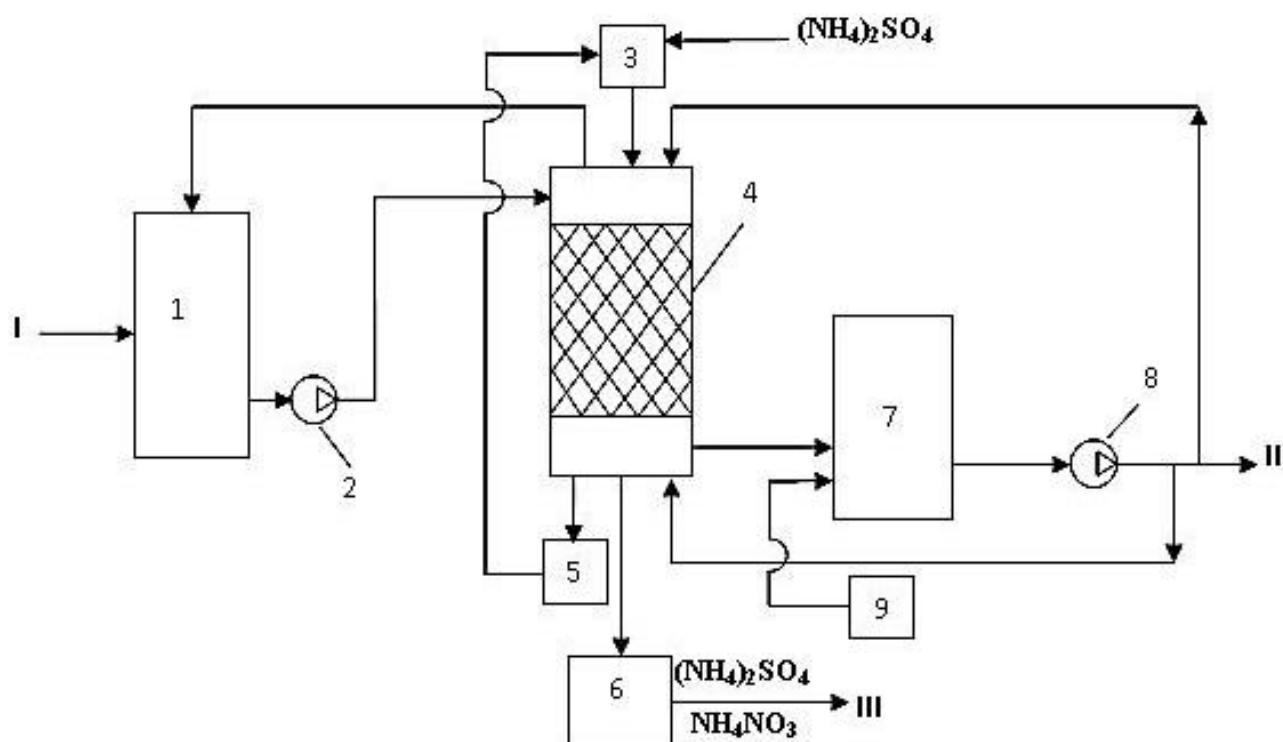


Рисунок 4.36 – Принципова технологічна схема очищення артезіанських вод від нітратів: 1 – приймальний резервуар; 2, 8 – насоси; 3 – витратний бак розчину сульфату амонію; 4 – аніонообмінний фільтр, заповнений високоосновним аніонітом АВ-17-8; 5 – приймальний резервуар промивних вод; 6 – резервуар відпрацьованого регенераційного розчину; 7 – резервуар чистої води; 9 – озонаторна установка; I – подача води із свердловини; II – подача води до споживача; III – подача розчину на виготовлення рідких добрив

Значно складнішою є проблема доочищення води від нітратів та фосфатів після станції біохімічного очищення води. В даному випадку проблема ускладнюється тим, що у воді завжди присутні сульфати, які суттєво знижують ємність аніонообмінних смол за фосфатами. Крім того, концентрації фосфатів часто бувають на рівні $10 - 15 \text{ мг/дм}^3$, що є перевищенням при скиді води, проте є достатньо низькими для ефективного вилучення в присутності сульфатів. Разом з тим, реагентне вилучення сульфатів мало ефективне, а нітратів – просто неможливе. Тому нами запропоновано маловідходну технологічну

схему доочищення стічних вод від нітратів та фосфатів при попередньому очищенні води від сульфатів, представлену на рисунку 4.37.

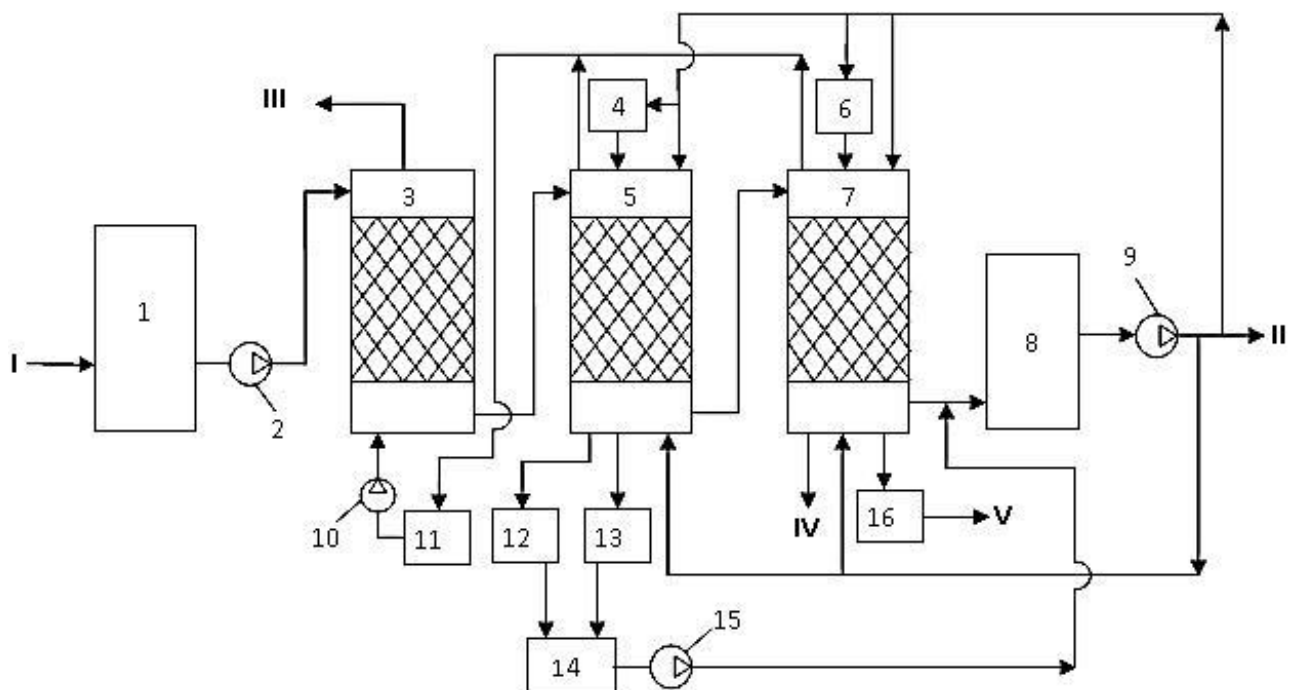


Рисунок 4.37 – Принципова технологічна схема доочищення стічних вод від нітратів та фосфатів: 1 – приймальна камера; 2, 9, 10 – насоси; 3 – механічний фільтр; 4 – витратний бак розчину NaCl; 5, 7 – аніонообмінні фільтри; 6 – витратний бак розчину хлориду амонію; 8 – резервуар очищеної води; 11 – резервуар збору води від спущення іоніту; 12, 13, 14, 16 – резервуари для збору промивних вод та регенераційних розчинів; 15 – насос дозатор; I – подача води з очисних споруд; II – скид води у водойму; III – скид води у вторинні відстійники очисних споруд; IV – відведення промивних вод у камеру (1); V – подача розчину на виготовлення рідких добрив

Згідно даної схеми вода проходить послідовно фільтр механічного доочищення води (3) та послідовно дві стадії аніонування (фільтри 5 та 7). Очищена вода збирається в резервуарі (8) та в подальшому використовується для промивання аніонообмінних та механічного фільтрів, спущення аніоніту та приготування регенераційних розчинів. Решта води скидається у водойму.

Аніонообмінний фільтр (5) забезпечує повне вилучення з води сульфатів, які за селективністю переважають нітрати та фосфати. Нітрати та фосфати вилучаються на аніонообмінному фільтрі (7). Регенерація фільтру (7) здійснюють розчином хлориду амонію. Відпрацьований регенераційний розчин,

який містить нітрати та фосфати амонію використовується для виробництва рідких добрив. Промивні води повертаються у приймальну камеру (1).

Води після спущення аніоніту на фільтрах (5) та (7) використовуються для промивки механічного фільтру (3). Промивні води з фільтру (3) подаються на вторинні відстійники станції біохімічного очищення стічних вод. Аніоніт у фільтрі (5) регенерують розчином хлориду натрію. Відпрацьований регенераційний розчин та промивні води рівномірно, пропорційно витраті води в основному потоці, дозують у резервуар (8). В даному випадку вміст сульфатів та хлоридів значно нижчий допустимих рівнів, тому вибраний метод утилізації розчинів ніяк не впливає на умови скиду стічних вод.

Таким чином вибрана технологічна схема забезпечує не лише надійне доочищення стічних вод від нітратів і фосфатів, але й забезпечує вилучення цінних компонентів у вигляді придатного для повторного використання.

Для очищення природних та стічних вод від фосфатів доцільно використовувати метод електрокоагуляції. В даному випадку доречним буде застосування електрокоагулятора із алюмінієвими анодами. Доочищення води від фосфатів алюмінію доцільно проводити у відстійниках та на механічних фільтрах. Технологічну схему очищення води від фосфатів представлено на рисунку 4.38. Згідно даної схеми при проведенні електрокоагулювання при розчиненні алюмінієвих анодів фосфати переходять у нерозчинний стан при зв'язуванні з катіонами Al^{3+} з утворенням фосфату алюмінію. Частина шламу виноситься із піною, а частина у вигляді зависі.

В цілому вода повністю очищується від фосфату алюмінію у тонкошаровому відстійнику та на механічних фільтрах. Промивні води після регенерації фільтрів через резервуар (10) повертаються у відстійник (7). Для вирівнювання рН води у межах 6,0 – 8,5 застосовують іонообмінний фільтр, завантажений аніонітом DOWEX MARATHON WBA у хлоридній формі. В разі повного вимивання хлоридів його регенерують 3 % розчином HCl. Розчин пропускають до зниження рН до 3 – 4-х. Після промивки фільтр придатний для повторного використання.

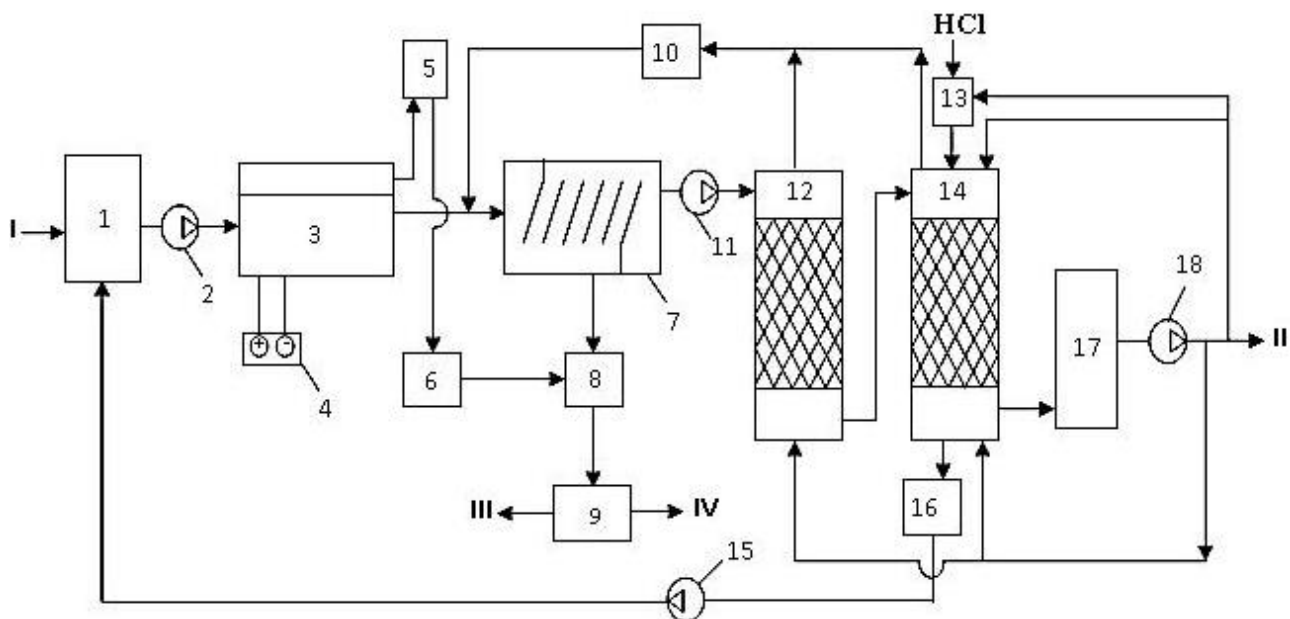


Рисунок 4.38 – Принципова технологічна схема очищення води від фосфатів: 1 – приймальна камера; 2, 11, 15, 18 – насоси; 3 – електрокоагулятор; 4 – джерело постійного струму; 5 – піноприймач; 6 – погашувач піни; 7 – тонкошаровий відстійник; 8 – шламосховище; 9 – фільтр-прес; 10 – резервуар промивних вод; 12 – механічний фільтр; 13 – витратний бак розчину HCl; 14 – іонообмінний фільтр (аніоніт DOWEX MARATHON WBA); 16 – резервуар регенераційних розчинів та промивних вод; 17 – резервуар чистої води; I – подача води на очистку; II – подача води до споживача; III – осад на захоплення; IV – фільтрат в каналізацію

Враховуючи незначний об'єм регенераційних розчинів та промивних вод з аніонообмінного фільтра їх доцільно повністю повертати в приймальну камеру (1). Це доцільно й тому, що у присутності хлоридів ефективність роботи електрокоагулятора зростає.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що високоосновний аніоніт АВ-17-8 та низькоосновний аніоніт DOWEX MARATHON WBA добре сорбували нітрат-іони у Cl⁻-формі й забезпечували ступінь вилучення нітратів на рівні 90 %. Показано, що при високих концентраціях хлоридів та сульфатів у вихідних розчинах ємність іонітів по нітратах вичерпується значно швидше та згодом відбувається зворотній процес – десорбція нітратів.

2. Визначено, що регенерація аніоніту АВ-17-8 в NO_3^- -формі проходить краще при використанні розчинів хлоридів, а ступінь десорбції нітратів сягає 94 %. Ефективність регенерації аніоніту DOWEX MARATHON WBA при використанні розчинів хлориду амонію, карбонату калію та аміаку сягає 97 %.

3. Показано, що високоосновний аніоніт АВ-17-8 в хлоридній та основній формі забезпечував ефективне вилучення фосфатів з модельних розчинів. Встановлено, що у водопровідній воді ємність аніоніту АВ-17-8 по фосфатах практично не залежить від форми іоніту та суттєво залежить від концентрації сульфатів.

4. Вивчено процеси регенерації аніоніту АВ-17-8 у фосфатній та фосфатно-сульфатній формі. Показано, що високих ступенів десорбції фосфатів можна досягти при використанні розчинів хлориду натрію або амонію концентрацією 10 – 15 %.

5. Показано, що фосфати ефективно вилучаються з розчину хлориду амонію при обробці його при $\text{pH} \geq 9$ стехіометричною кількістю хлориду магнію. Відновлений таким чином регенераційний розчин придатний для повторного використання.

6. Досліджено ефективність вилучення фосфатів з розчинів у вигляді осаду при використанні методів електрокоагуляції. Показано, що такий метод забезпечує 99 % вилучення фосфатів при використанні сталюого та алюмінієвого анодів. При цьому висадження фосфатів проходить краще при використанні алюмінієвих анодів порівняно зі сталюими. Показано, що у слабкислому середовищі або при наявності хлоридів у розчині електроди не пасивуються, що пришвидшує процес електрокоагуляції.

7. Розроблено принципові маловідходні технологічні схеми очищення води від нітратів, фосфатів, а також схему очищення води, що одночасно містить фосфати та нітрати.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі знайдені ефективні рішення вилучення із води сполук азоту та фосфору з отриманням корисних продуктів.

1. Встановлено, що найбільш придатним середовищем для ефективного вилучення з води іонів амонію методом одночасної нітри-денітрифікації в межах одного реактору є гіполімніотична зона водойм. Показано, що найкращим завантаженням для аеробно-анаеробного біореактору є полістирольні блоки з додаванням глинистих мінералів.

2. Визначено, що катіоніт КУ-2-8 має більшу селективність по іонам амонію в H^+ -формі в порівнянні з Na^+ -формою. Досліджено вплив іонів жорсткості на ефективність видалення амонію та встановлено, що без попереднього пом'якшення води використання катіонітів недоцільне. Показано, що ефективною була регенерація при використанні розчинів кислот.

3. Встановлено, що іони жорсткості не суттєво впливають на вилучення амонію на цеоліті в порівнянні з іонним обміном. Гранична ємність цеоліту по іонам амонію становить 40 мг/г.

4. Вивчено процеси окислення амонію в двокамерному та однокамерному електролізері в залежності від складу розчину. Показано, що присутність хлоридів у аноліті каталізує процес окислення амонію, а зростання концентрації сульфатів сповільнює деструкцію аміаку, що збільшує витрату електроенергії.

5. Визначено ефективність вилучення нітратів із води на високоосновному аніоніті АВ-17-8 та низькоосновному аніоніті DOWEX MARATHON WBA. Встановлено, що обидва аніоніти у сульфатній та хлоридній формі добре сорбували нітрат-іони й забезпечували ступінь вилучення нітратів на рівні 90 %. Показано, що при високих концентраціях хлоридів та сульфатів у вихідних розчинах ємність іонітів по нітратах вичерпується значно швидше та згодом відбувається зворотній процес десорбції нітратів.

6. Встановлено, що регенерація аніоніту в NO_3^- -формі проходить краще при використанні розчинів хлоридів для АВ-17-8, хлориду амонію, карбонату калію та аміаку для DOWEX MARATHON WBA. Ступінь регенерації сягає відповідно 94 та 97 %.

7. Показано, що використання DOWEX MARATHON WBA для вилучення фосфатів недоцільне, в той час як високоосновний аніоніт АВ-17-8 в хлоридній та основній формі забезпечував ефективне вилучення фосфатів з модельних розчинів. Встановлено, що у водопровідній воді ємність аніоніту АВ-17-8 по фосфатах практично не залежить від форми іоніту та суттєво залежить від концентрації сульфатів. Високих ступенів десорбції фосфатів можна досягти при використанні розчинів хлориду натрію або амонію концентрацією 10 – 15 %.

8. Показано, що фосфати ефективно вилучаються з розчину хлориду амонію при обробці його стехіометричною кількістю хлориду магнію при $\text{pH} \geq 9$. Відновлений таким чином регенераційний розчин придатний для повторного використання.

9. Досліджено ефективність вилучення фосфатів з розчинів у вигляді осаду при використанні методів електрокоагуляції. Визначено, що такий метод забезпечує 99 % вилучення фосфатів при використанні сталюого та алюмінієвого анодів. При цьому висадження фосфатів проходить краще при використанні алюмінієвих анодів порівняно зі стальними. Показано, що у слабкокислому середовищі або при наявності хлоридів у розчині електроди не пасивуються, що пришвидшує процес електрокоагуляції.

10. Запропоновано технологічні схеми вилучення сполук азоту та фосфору, які дозволяють одержувати очищену воду з можливістю отримання рідких добрив.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Gomelya N. Study of using the anionites in low-waste processes of water purification from phosphates [Електронний ресурс] / N. Gomelya, A. Petrychenko, A. Trokhimenko, Y. Martyniuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 3/10 (87). – Р. 36 – 41. – Режим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/101400/100164>.
2. **Petrychenko A.** Removal of ammonium ions from aqueous solutions using electrodialysis / **A. Petrychenko**, I. Makarenko, I. Radovenchyk, T. Shablii // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – № 4/6 (94). – Р. 26 – 34. – Режим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/140549/138171>.
3. Гомеля М. Д. Оптимізація умов формування біоплівки при очищенні води від сполук азоту / М. Д. Гомеля, В. В. Вембер, В. С. Камаєв, **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2017. – № 4. – С. 62 – 65.
4. Макаренко И. Н. Исследование эффективности сорбционной очистки воды от ионов аммония на природных и искусственных сорбентах / И. Н. Макаренко, И. Н. Трус, А. И. Петриченко, А. Ю. Кийченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2017. – № 3. – С. 42 – 48.
5. Гомеля М. Д. Іонообмінне вилучення з води нітратів / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, **А. І. Петриченко**, Т. О. Шаблій // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 59. – С. 19 – 24.
6. Гомеля Н. Д. Исследование процессов сорбционной очистки воды от ионов аммония / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, **А. И. Петриченко**, А. Ю. Кийченко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2017. – № 28. – С. 113 – 119.
7. Гомеля М. Д. Вилучення іонів амонію з води електролізом // М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, Т. О. Шаблій // Вчені записки Таврійського Національного Університету імені В. І. Вернадського. Серія «Технічні науки».

– 2018. – №4 (68). – С. 99 – 105. – Режим доступу:
http://www.tech.vernadskyjournals.in.ua/journals/2018/4_2018/part_2/20.pdf.

8. **Петриченко А. И.** Удаление фосфатов из воды методом химического и электролитического осаждения // **А. И. Петриченко, Н. Д. Гомеля, Я. В. Радовенчик** // Вчені записки Таврійського Національного Університету імені В. І. Вернадського. Серія «Технічні науки». – 2018. – № 4 (68). – С. 106 – 110. – Режим доступу:
http://www.tech.vernadskyjournals.in.ua/journals/2018/4_2018/part_2/21.pdf.

9. Патент на корисну модель 104001 Україна МПК⁷ C02F 5/00. Спосіб реагентного пом'якшення води / Гомеля М.Д., Трус І. М., Макаренко І. М., **Петриченко А. І.** // Заявл. 23.06.2015; Опубл. 12.01.2016, Бюл. № 1.

10. Гомеля М. Д. Дослідження вилучення фосфатів на аніонітах та створення безвідходної переробки регенераційних розчинів [Електронний ресурс] / М. Д. Гомеля, А. І. Петриченко, Г. Г. Трохименко, Я. П. Мартинюк // Вода и водоочистные технологии. – 2017. – № 1 (21). – С. 12 – 23. – Режим доступу: <http://wpt.kpi.ua/article/view/121427/116647>.

11. Вембер В. В. Інтенсифікація біологічних процесів при вилученні з води іонів амонію [Електронний ресурс] / В. В. Вембер, М. Д. Гомеля, А. І. Петриченко // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2017. – № 1 (16). – С. 53 – 58. – Режим доступу: <http://chemengine.kpi.ua/article/view/119472/114017>.

12. Гомеля М. Д. Джерела забруднення води амонієм та методи його вилучення / М. Д. Гомеля, А. І. Петриченко, В. М. Грабітченко, І. М. Трус, В. В. Макаренко // «Екологія. Людина. Суспільство»: XVIII міжн. наук.-практ. конф. студ., асп. і молод. уч., 27-29 березня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 85 – 86.

13. Гомеля Н. Д. Обессоливание шахтных вод ионообменным методом / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, В. Н. Грабитченко, А. И. Петриченко // «Неделя

эколога 2015»: междунар. науч. симп., 13-16 апреля 2015 г.: тезисы докл. – Днепродзержинск, 2015. – С. 82 – 83.

14. Петриченко А. И. Методы очистки амиачных стоков / А. И. Петриченко, В. Н. Грабитченко, И. Н. Трус, Н. Д. Гомеля // «Наукова Україна»: всеукр. студ. наук. конф. з міжн. уч., 25 травня 2015 р.: мат. конф. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 308 – 309.

15. Гомеля Н. Д. Методы очистки сточных вод от соединений аммонийного азота и фосфора / Н. Д. Гомеля, А. И. Петриченко, В. Н. Грабитченко, И. Н. Трус // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: 10-а міжн. наук.-техн. конф., 5-7 червня 2015 р.: тези доп. – Миколаїв, 2015. – С. 99 – 100.

16. Трус І. М. Розділення нітратів і хлоридів при використанні методів іонного обміну / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, А. І. Петриченко, М. Д. Гомеля // «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження»: VII міжн. наук.-техн. конф., 30 вересня – 2 жовтня 2015 р.: мат. конф. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 68.

17. Петриченко А. І. Ионообменная очистка сточных вод от нитратов / А. І. Петриченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // «Природне агровиробництво в Україні: проблеми становлення, перспективи розвитку»: міжн. наук.-практ. конф., 22-23 жовтня 2015 р.: мат. конф.. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 383 – 384.

18. Петриченко А. І. Очищення води від сполук амонію / А. І. Петриченко, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: III міжнар. наук.-практ. конф., 28-30 жовтня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 158 – 159.

19. Трус И. Н. Применение ионообменных методов для очистки воды от нитратов / И. Н. Трус, А. И. Петриченко, Н. Д. Гомеля // «Наука и образование 2016»: XI междунар. науч. конф. студ. и мол. уч., 14 апреля 2016 г.: мат. конф. – Астана, 2016. – С. 970 – 972.

20. Петриченко А. І. Вилучення нітратів зі стічних вод при використанні методів іонного обміну / А. І. Петриченко, І. М. Трус, В. В. Вембер, М. Д. Гомеля // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: XI міжн. наук.-техн. конф., 20-22 травня 2016 р.: тези доп. – Миколаїв, 2016. – С. 61 – 64.

21. Петриченко А. І. Очистка стічних вод від амонію методом біологічного розкладу / А. І. Петриченко, М. Д. Гомеля, В. В. Вембер // «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»: 4-та міжн. конгрес, 21-23 вересня 2016 р.: тези доп. – Львів, 2016. – С. 133.

22. Петриченко А. І. Очищення стічних а природних вод від біогенних елементів / А. І. Петриченко, В. В. Вембер, Я. П. Мартинюк, О. Ю. Кійченко // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: IV міжнар. наук.-практ. конф, 26-28 жовтня 2016 р.: тези доп. – Київ, 2016. – С. 148 – 149.

23. Петриченко А. І. Інтенсифікація біологічних процесів видалення сполук нітрогену з води / А. І. Петриченко, В. В. Вембер, О. Ю. Кійченко // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: V міжнар. наук.-практ. конф, 26-27 жовтня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 171.

24. Гомеля М. Д. Застосування іонітів у процесах очищення води від фосфатів / М. Д. Гомеля, А. І. Петриченко, Я. П. Мартинюк // «Сучасні проблеми біології, екології та хімії»: V міжн. наук.-практ. конф., 26-28 квітня 2017 р.: тези доп. – Запоріжжя, 2017. – С. 235 – 236.

25. Петриченко А. І. Визначення ефективності вилучення фосфатів з води іонообмінним методом / А. І. Петриченко, М. Д. Гомеля, Я. П. Мартинюк, О. Ю. Кійченко // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: XI міжн. наук.-техн. конф., 22-24 вересня 2017 р.: тези доп. – Миколаїв, 2017. – С. 116 – 119.

26. Петриченко А. І. Використання аніонітів у процесах очищення води від фосфатів / А. І. Петриченко, Я. П. Мартинюк, М. Д. Гомеля // «Захист

навколишнього середовища. Збалансоване природокористування»: 4-й міжн. молод. конгр., 26-27 квітня 2017р.: тези доп. – Львів, 2017. – С. 83 – 84.

27. Вембер В. В. Вилучення амонію з води методом біологічного розкладу / В. В. Вембер, А. І. Петриченко, О. Ю. Кійченко // «Екологічна безпека держави»: XI всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч. та студ., 20 квітня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 118.

28. Гомеля М. Д. Розробка ефективних біологічних процесів для вилучення з води іонів амонію / М. Д. Гомеля, В. В. Вембер, А. І. Петриченко, О. Ю. Кійченко // «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування»: XX міжн. наук.-практ. конф., 19-22 квітня 2017 р.: мат. конф. – Харків, 2017. – С. 64 – 65.

29. Петриченко А. І. Сорбционное извлечение аммония на природных и искусственных сорбентах / А. І. Петриченко, І. Н. Трус, А. Ю. Кійченко, Я. П. Мартинюк // VI всеукр. з'їзд екологів з міжнародною участю, 20-22 вересня 2017 р.: збір. пр. – Вінниця, 2017. – С. 205.

30. Петриченко А. І. Вивчення процесів вилучення іонів амонію із води на різних сорбентах / А. І. Петриченко, О. Ю. Кійченко, М. Д. Гомеля // VII всеукр. наук.-практ. інт.-конф., 13-20 листопада 2017 р.: матер. конф. – Ірпінь, 2017. – С. 86 – 88.

31. Петриченко А. І. Дослідження ефективності сорбційної очистки води від іонів амонію / А. І. Петриченко, І. М. Трус, О. Ю. Кійченко // «Ресурсозберігаючі технології та обладнання»: XIII міжн. наук.-практ. конф. студ., асп. та мол. вч., 29-30 листопада 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 72 – 73.

32. Вембер В. В. Сравнение эффективности извлечения ионов аммония из воды на разных сорбентах / В. В. Вембер, А. І. Петриченко, А. Ю. Кійченко // «Екологічна безпека держави»: XII всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч. та студ., 19 квітня 2018 р.: тези доп. – Київ, 2018. – С. 128.

33. Кійченко О. Ю., Петриченко А.І., Гомеля М.Д. Оцінка ефективності сорбційного очищення води від іонів амонію // «Екологія»: наук.-практ.

конф. всеукр. конкурсу студ. наук. робіт, 28-30 березня 2017 р.: тези доп. – Полтава, 2018. – С. 26.

34. Сухарев С. М. Основи екології та охорони довкілля: навчальний посібник [для студ. вищ. навч. закл.] / Сухарев С. М., Чундак С. Ю., Сухарева О. Ю. – К.: Центр навчальної літератури, 2006. – 394 с.

35. Саблій Л. А. Сучасні біотехнології видалення азоту із стічних вод / Л. А. Саблій, В. С. Жукова // Вісник національного університету водного господарства та природокористування. – 2010. – №. 1 (49). – С. 25 – 31.

36. Ваганов І. І. Інженерна геологія та охорона навколишнього середовища: навчальний посібник / Ваганов І. І., Маєвська І. В., Попович М. М. – Вінниця : ВНТУ, 2014. – 267 с.

37. Державний комітет будівництва, архітектури та житлової політики України: Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України № 37 від 19.02.2002 / Міністерство Юстиції України. – Офіц. вид. – К.:Мін. Юст. Укр., 2002. – № 19. – 52 с. – (Нормативний документ)

38. Наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 15 грудня 1994 року № 116 «Про затвердження інструкції про порядок розробки та затвердження гранично допустимих скидів (ГДС) речовин у водні об'єкти із зворотними водами» / Верховна Рада України. – Офіц. вид. – К.:Парл. Вид-во., 1994. – 66 с. (Нормативно-правовий документ)

39. Айрапетян Т. С. Конспект лекцій з дисципліни «Спецкурс з очистки стічних вод» / Айрапетян Т. С. – Харків: ХНУМГ, 2014. – 90 с.

40. Zhang T. Modeling assessment for ammonium nitrogen recovery from wastewater by chemical precipitation [Оцінка моделювання для вилучення аміачного азоту із стічних вод хімічним осадженням]/ Tao Zhang, Qiucheng Li, Lili Ding, Hongqiang Ren, Ke Xu, Yonggang Wu, Dong Sheng // Journal of Environmental Sciences. – 2011. – V. 23, № 6. – P. 881 – 890.

41. Chen Yun-nen Chemical precipitation and biosorption treating landfill leachate to remove ammonium-nitrogen [Хімічне осадження та біосорбція для

очищення стічних вод полігону від амонійного азоту] / Yun-nen Chen, Chun-hua Liu, Jin-xia Nie // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2013. – V. 15, № 2. – P. 395–399.

42. Patel Ishanee A. Ammonium Removal from Landfill Leachate by Chemical Precipitation [Видалення амонію зі стічних вод полігону хімічним осадженням] / Ishanee A. Patel, Hemangi H. Desai // *International Journal of Innovative Research and Development*. – 2014. – V. 3, № 7. – P. 116 – 126.

43. Escudero A. Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents [Струвітне осадження для видалення амонію з анаеробно очищених стоків] / A. Escudero, F. Blanco, A. Lacalle, M. Pinto // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2015. – V. 3, № 1. – P. 413 – 419.

44. Guangan J. Applying a chemical equilibrium model for optimizing struvite precipitation for ammonium recovery from anaerobic digester effluent [Застосування моделі хімічної рівноваги для оптимізації осадження струвіту для видалення амонію зі стічних вод анаеробного автоклаву] / Jia Guangan, Hu Zhang, Joerg Krampe, Tim Muster, Baoyu Gao, Nanwen Zhu, Bo Jin // *Journal of Cleaner Production*. – 2017. – V. 147 – P. 297 - 305.

45. Huang H. Recovery of nitrogen from saponification wastewater by struvite precipitation [Видалення азоту з омилених стічних вод струвітними осадами] / Haiming Huang, Xianming Xiao, Liping Yang, Bo Yan // *Water Science and Technology*. – 2010. – V. 61, № 11. – P. 2741 – 2748.

46. Huang H. M. Removal of ammonium as struvite using magnesite as a source of magnesium ions [Видалення амонію у вигляді струвіту з використанням магнезиту як джерела іонів магнію] / H. M. Huang, X. M. Xiao, L. P. Yang, B. Yan // *Water Practice and Technology*. – 2010. – V. 5, № 1. – P. 1 – 9.

47. Gunay A. Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate [Використання магнезиту як джерела магнію для видалення амонію з фільтратів] / Ahmet Gunay, Dogan Karadag, Ismail Tosun,

Mustafa Ozturk // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – V. 156, № 1. – P. 619 – 623.

48. Huang H. M. Removal of ammonium from rare-earth wastewater using natural brucite as a magnesium source of struvite precipitation [Видалення амонію з рідкоземельних стічних вод з використанням натурального бруситу як джерела магнію для стувітного осадження] / H. M. Huang, X. M. Xiao, L. P. Yang, B. Yan // Water Science and Technology. – 2011. – V. 63, № 3. – P. 468 – 474.

49. Yu R. Ammonium removal from wastewater via struvite pyrolysate recycling with $Mg(OH)_2$ addition [Видалення амонію із стічних вод шляхом утилізації піролізу струвиту з додаванням $Mg(OH)_2$] / Rongtai Yu, Subin Cheng, Hongqiang Ren, Yanru Wang, Lili Ding, Jinju Geng, Ke Xu, Yan Zhang // Water Science and Technology. – 2013. – V. 68, № 12. – P. 2661 – 2667.

50. Zhang T. Ammonium nitrogen removal from coking wastewater by chemical precipitation recycle technology [Видалення амонійного азоту зі стічних вод коксування за допомогою хімічної технології рециклінгу осадів] / Tao Zhang, Lili Ding, Hongqiang Ren, Xiang Xiong // Water research. – 2009. – V. 43, № 20. – P. 5209 – 5215.

51. Józwiakowski K. Application of H_2O_2 to optimize ammonium removal from domestic wastewater [Застосування H_2O_2 для оптимізації видалення амонію з побутових стічних вод] / Krzysztof Józwiakowski, Michał Marzec, JanFiedurek et al. // Separation and Purification Technology. – 2017. – V. 173. – P. 357 – 363.

52. Ren S. A novel electrochemical reactor for nitrogen and phosphorus recovery from domestic wastewater [Новий електрохімічний реактор для відновлення азоту та фосфору з побутових стічних вод] / Shiting Ren, Mengchen Li, Jianyu Sun, Yanhong Bian, Kuichang Zuo, Xiaoyuan Zhang, Peng Liang, Xia Huang // Frontiers of Environmental Science & Engineering. – 2017. – V. 11, № 4. – P. 17.

53. Panizza M. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate – comparison between Ti–Ru–Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode [Роль електродних матеріалів для анодного окислення стоків полігону - порівняння тріадного оксиду Ti-Ru-Sn, PbO₂ та легованого бором алмазного аноду] / М. Panizza, С. А. Martinez-Huitle // *Chemosphere*. – 2013. – V. 90, № 4. – P. 1455 – 1460.

54. Urtiaga A. Kinetic modeling of the electrochemical removal of ammonium and COD from landfill leachates [Кінетичне моделювання електрохімічного видалення амонію та ХПК з фільтраційних фільтрів] / A. Urtiaga, I. Ortiz, A. Anglada, D. Mantzavinos, E. Diamadopoulos // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2012. – V. 42, № 9. – P. 779 – 786.

55. Cabeza A. Eco-friendly treatment of landfill leachates by electrochemical oxidation [Екологічне очищення звалищ полігонів шляхом електрохімічного окислення] / A. Cabeza, A. M. Urtiaga, I. Ortiz // *Récents Progrès en Génie des Procédés*. – 2007. – № 94. – Режим доступу до ресурсу: <http://inpact.inp-toulouse.fr/GPE2007/textes/text43.pdf>

56. Sica M. Thermodynamic and kinetic study on ammonium removal from a synthetic water solution using ion exchange resin [Термодинамічні та кінетичні дослідження щодо видалення амонію з синтетичного водного розчину з використанням іонообмінної смоли] / Mihaela Sica, Anca Duta, Carmen Teodosiu, Camelia Draghici // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2014. – V. 16, № 2. – P. 351 – 359.

57. Zhao Y. Adsorption of high ammonium nitrogen from wastewater using a novel ceramic adsorbent and the evaluation of the ammonium-adsorbed-ceramic as fertilizer [Адсорбція амонію із стічних вод з використанням нового керамічного адсорбенту і оцінка насиченої амонієм кераміки в якості добрива] / Yingxin Zhao, Yingnan Yang, Shengjiong Yang, Qinghong Wang, Chuanping Feng, Zhenya Zhang // *Journal of colloid and interface science*. – 2013. – V. 393. – P. 264 – 270.

58. Lee Chung-Kung Application of titanate nanotubes for ammonium adsorptive removal from aqueous solutions [Застосування титанатних нанотрубок для адсорбційного видалення амонію з водних розчинів] / Chung-Kung Lee, Lai-Hui Lai, Shin-Shou Liu, Fu-Chuang Huang, Huan-Ping Chao // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2014. – V. 45, № 6. – P. 2950 – 2956.

59. Zare K. Equilibrium and kinetic study of ammonium ion adsorption by Fe_3O_4 nanoparticles from aqueous solutions [Рівноважне і кінетичне дослідження адсорбції іонів амонію наночастинками Fe_3O_4 з водних розчинів] / Karim Zare, Hamidreza Sadegh, Ramin Shahryari-ghoshekandi, Mohammad Asif, Inderjeet Tyagi, Shilpi Agarwal, Vinod Kumar Gupta // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – V. 213. – P. 345 – 350.

60. Mai J. Enhanced nutrient removal from lake water via biodegradation of poly (L-lactide)/poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) blends [Покращене видалення поживних речовин із води озера шляхом біодеградації полі(L-лактид)/полі (3-гідроксибутират-ко-4-гідроксибутират) суміші] / Jingjing Mai, Xiaoli Chai, Lianghu Su, Qiang Li, Xin Zhao // RSC Advances. – 2016. – V. 6, № 8. – P. 6528 – 6539.

61. Zheng Y. Fast removal of ammonium ion using a hydrogel optimized with response surface methodology [Швидке видалення іону амонію з використанням гідрогелю, оптимізованого методологією поверхневої реакції] / Yian Zheng, Yi Liu, Aiqin Wang // Chemical engineering journal. – 2011. – V. 171, № 3. – P. 1201 – 1208.

62. Zheng Y. Evaluation of ammonium removal using a chitosan-g-poly (acrylic acid)/rectorite hydrogel composite [Оцінка видалення амонію з використанням гідрогелевого композиту акрилової кислота/ректорит] / Yian Zheng, Aiqin Wang // Journal of hazardous materials. – 2009. – V. 171, № 1. – P. 671 – 677.

63. Ma Zuohao Adsorption removal of ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw [Адсорбційне видалення амонію та фосфатів із води з використанням добрив з контролюва-

ним вивільненням агенту, приготоване з соломи пшениці] / Zuohao Ma, Qian Li, Qinyan Yue, Baoyu Gao, Wenhong Li, Xing Xu, Qianqian Zhong // Chemical Engineering Journal. – 2011. – V. 17, № 3. – P. 1209 – 1217.

64. Yang K. In-situ preparation of NaA zeolite/chitosan porous hybrid beads for removal of ammonium from aqueous solution [Місцеве приготування NaO цеоліт/хітозан пористих гібридних кульок для видалення амонію з водного розчину] / Kai Yang, Xiang Zhang, Cong Chao, Bing Zhang // Carbohydrate polymers. – 2014. – V. 107. – P. 103 – 109.

65. Jellali S. Dynamic sorption of ammonium by sandy soil in fixed bed columns: evaluation of equilibrium and non-equilibrium transport processes [Динамічна сорбція амонію піщаним ґрунтом у нерухомих колонках: оцінка рівноважних та нерівноважних процесів переносу] / S. Jellali, E. Diamantopoulos, H. Kallali, S. Bennaceur, M. Anane, N. Jedidi // Journal of environmental management. – 2010. – V. 91, № 4. – P. 897 – 905.

66. Ranjbar F. Measuring and modeling ammonium adsorption by calcareous soils [Дослідження та моделювання адсорбції амонію вапняковим ґрунтом] / F. Ranjbar, M. Jalali // Environmental monitoring and assessment. – 2013. – V. 185, № 4. – P. 3191 – 3199.

67. Khamidun M. H. Resistance of mass transfer, kinetic and isotherm study of ammonium removal by using a Hybrid Plug-Flow Column Reactor (HPFCR) [Опір масопереносу, кінетичне і ізотермічне дослідження видалення амонію з використанням гібридного колонного реактору з плавним потоком (HPFCR)] / M. H. Khamidun, M. A. Fulazzaky, M. M. Din, A. M. Yusoff // 2-nd International Conference on Frontier of Energy and Environment Engineering. – 2013. – P. 555 – 559.

68. Zheng D. Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions [Видалення поживних речовин та їх відновлення з анаеробно очищених свинних стічних вод шляхом кристалізації струвіту без хімічних добавок] / D. Zheng,

L.W. Deng, N.N. Liu, H. Yang, Y. Liu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – V. 190, № 1. – P. 140-149.

69. Wahab M. A. Characterization of ammonium retention processes onto cactus leaves fibers using FTIR, EDX and SEM analysis [Характеристика процесів утримання амонію на волокнах листя кактуса за допомогою аналізу FTIR, EDX та SEM] / Mohamed Ali Wahab, Hatem Boubakri, Salah Jellali, Naceur Jedidi // *Journal of hazardous materials*. – 2012. – V. 241. – P. 101 – 109.

70. Liu H. Ammonium adsorption from aqueous solutions by strawberry leaf powder: equilibrium, kinetics and effects of coexisting ions [Адсорбція амонію з водних розчинів порошком полуничного листя: рівновага, кінетика та ефекти співіснуючих іонів] / Haiwei Liu, Yuanhua Dong, Haiyun Wang, Yun Liu // *Desalination*. – 2010. – V. 263, № 1. – P. 70 – 75.

71. Demirak A. Removal of ammonium from water by pine cone powder as biosorbent [Видалення амонію з води порошком соснової шишки як біосорбенту] / Ahmet Demirak, Feyyaz Keskin, Yalçın Şahin, Volkan Kalemci // *Mugla Journal of Science and Technology*. – 2015. – V. 1, № 1. – P. 5 – 12.

72. Yin H. Simultaneous removal of ammonium and phosphate from eutrophic waters using natural calcium-rich attapulgite-based versatile adsorbent [Одночасне видалення амонію та фосфату з евтрофних вод з використанням багаторазового натурального кальцієвого атлапулітового універсального адсорбенту] / Hongbin Yin, Ming Kong // *Desalination*. – 2014. – V. 351. – P. 128-137.

73. Lv G. Simultaneous removal of low concentrations of ammonium and humic acid from simulated groundwater by vermiculite/palygorskite columns [Одночасне вилучення низьких концентрацій амонію та гумінової кислоти з модельних підземних вод вермикулітними/паласорскітними колонами] / G. Lv, X. Wang, L. Liao, Z. Li, M. He // *Applied Clay Science*. – 2013. – V. 86. – P. 119-124.

74. Moradi M. Response surface methodology (RSM) and its application for optimization of ammonium ions removal from aqueous solutions by pumice as a natural and low cost adsorbent [Методологія поверхневої реакції (МПР) та її за-

стосування для оптимізації видалення іонів амонію з водних розчинів пемзою в якості природного та дешевого адсорбенту] / M. Moradi, M. Fazlzadehdavil, M. Pirsahab, Y. Mansouri, T. Khosravi, K. Sharafi // *Archives of Environmental Protection*. – 2016. – V. 42, № 2. – P. 33 – 43.

75. Sharifnia S. Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate (LECA) [Характеристика, ізо-термічні й кінетичні дослідження сорбції іонів амонію агломерацією з легкої спіненої глини] / S. Sharifnia, M. A. Khadivi, T. Shojaeimehr, Y. Shavisi // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2016. – V. 20. – P. 342-351.

76. Widiastuti N. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite [Видалення амонію із брудної води з використанням природного цеоліту] / N. Widiastuti, H. Wu, H. M. Ang, D. Zhang // *Desalination*. – 2011. – V. 277, № 1. – P. 15 – 23.

77. Yusof A. M. Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite [Кінетичні та рівноважні дослідження видалення іонів амонію з водного розчину синтезованим з золи рисового лушпинку цеолітом Y, порошковими та гранульованими формами морденіту] / A. M. Yusof, L. K. Keat, Z. Ibrahim, Z. A. Majid, N. A. Nizam // *Journal of hazardous materials*. – 2010. – V. 174, № 1. – P. 380 – 385.

78. Liao Z. L. Analysis and selection of powdered zeolite dosing point in enhanced coagulation–sedimentation for treating micro ammonia polluted raw water [Аналіз та вибір точки дозування порошкового цеоліту для покращення коагуляції-осадження при очищенні сирової води, забрудненої невеликою кількістю амонію] / Z. L. Liao, H. Chen, B. R. Zhu, H. Z. Li // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – V. 57, № 5. – P. 2142 – 2151.

79. Liao Z. Combination of powdered activated carbon and powdered zeolite for enhancing ammonium removal in micro-polluted raw water [Комбінація порошкового активованого вугілля та порошкоподібного цеоліту для підви-

щення видалення амонію в мікрозабрудненій сирій воді] / Z. Liao, H. Chen, B. Zhu, H. Li // *Chemosphere*. – 2015. – V. 134. – P. 127 – 132.

80. Rahmani A. Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions [Дослідження регенерації природного цеоліту кліноптилоліту шляхом повітряної десорбції з подальшим іонним обміном для видалення амонію з водних розчинів] / A. Rahmani, M. Samadi, H. Ehsani // *Journal of Environmental Health Science & Engineering*. – 2009. – V. 6, № 3. – P. 167 – 172.

81. Al Dwairi R. A. The use of expendable local zeolite deposits for NH_4^+ removal in municipal wastewater [Використання місцевих родовищ цеоліту для видалення NH_4^+ з міських стічних вод] / R. A. Al Dwairi // *Jordan Journal of Civil Engineering*. – 2009. – V. 3, № 3. – P. 256 – 264.

82. Bedeleian H. Zeolitic volcanic tuffs from Macicas (Cluj County), natural raw materials used for NH_4^+ removal from wastewaters [Цеолітичні вулканічні туфи з Макікас (округ Клуж) – природна сировина, що використовується для видалення NH_4^+ із стічних вод] / H. Bedeleian, M. Stanca, A. Măicăneanu, S. Burcă // *Studia UBB Geologia*. – 2012. – V. 51, № 1. – P. 43 – 49.

83. Thornton A. The application of ion exchange for ammonium removal from municipal wastewaters [Застосування іонного обміну для видалення амонію з міських стічних вод] / A. Thornton // *Doctoral dissertation, Cranfield University*, 2007.

84. Guo Junyuan Adsorption characteristics and mechanisms of high-levels of ammonium from swine wastewater using natural and MgO modified zeolites [Адсорбційні характеристики та механізми видалення амонію з висококонцентрованих стічних вод свиноферми з використанням природних та MgO-модифікованих цеолітів] / Junyuan Guo // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – V. 57, № 12. – P. 5452 – 5463.

85. Zhang M. Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes [Видалення амонію з водного розчину цеолітами, синтезованими з низькокальцієвої та

висококальцієвої золи] / Mulan Zhang, Huayong Zhang, Dan Xu, Lu Han, Dongxiao Niu, Luyi Zhang, Wensi Wu, Binghui Tian // *Desalination*. – 2011. – V. 277, № 1. – P. 46 – 53.

86. Deyi W. Use of zeolitized coal fly ash in the simultaneous removal of ammonium and phosphate from aqueous solution [Використання цеоліфікованого золи при одночасному видаленні амонію та фосфату з водного розчину] / Wu Deyi, Hu Zhanbo, Wang Xinze, He Shengbing, Kong Hainan // *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*. – 2007. – V. 1, № 2. – P. 213 – 220.

87. Liu H. Effect of Fe_3O_4 addition on removal of ammonium by zeolite NaA [Вплив додавання Fe_3O_4 на видалення амонію цеолітом NaA] / Haibo Liu, Shuchuan Peng, Lin Shu, Tianhu Chen, Teng Bao, Ray L. Frost // *Journal of colloid and interface science*. – 2013. – V. 390, № 1. – P. 204 – 210.

88. Soetardji J. P. Ammonia removal from water using sodium hydroxide modified zeolite mordenite [Видалення аміаку з води мордентом, що був модифікований гідроксидом натрію] / J. P. Soetardji, J. C. Claudia, Y. H. Ju, J. A. Hriljac, T. Y. Chen, et al. // *Rsc Advances*. – 2015. – V. 5, № 102. – P. 83689 – 83699.

89. Rongsheng W. Study on the NH_4^+ Adsorption Capability of Zeolite in ZBAF [J] [Дослідження адсорбційної здатності відновленого цеоліту щодо NH_4^+] / W. Rongsheng, L. Zhen, Y. Caifeng, G. Weijun, A. Ying // *Water Purification Technology*. – 2007. – V. 5. – P. 013.

90. Wen-Ling Z. H. U. Kinetic adsorption of ammonium nitrogen by substrate materials for constructed wetlands [Кінетика адсорбції амонію матеріалами підкладки побудованих водно-болотних угідь] / Z. H. U. Wen-Ling, C. U. I. Li-Hua, Y. Ouyang, L. Cui-Fen, et al. // *Pedosphere*. – 2011. – V. 21, № 4. – P. 454 – 463.

91. Garfi M. Effect of climatic conditions, season and wastewater quality on contaminant removal efficiency of two experimental constructed wetlands in different regions of Spain [Вплив кліматичних умов, сезону та якості стічних вод на ефективність видалення забруднюючих речовин двома

експериментальними водно-болотними угіддями у різних регіонах Іспанії] / M. Garfí, A. Pedescoll, E. Bécares, M. Hijosa-Valsero, R. Sidrach-Cardona, J. García, // *Science of the total environment*. – 2012. – V. 437. – P. 61 – 67.

92. Wu H. Application of using surface constructed wetland for removal of chemical oxygen demand and ammonium in polluted river water [Застосування водно-болотного угіддя для видалення ХСК та амонію в забрудненій річковій воді] / H. Wu, W. Li, J. Zhang, C. Li, J. Zhang, H. Xie // *Desalination and Water Treatment*. – 2012. – V. 44, № 1 – 3. – P. 142 – 150.

93. Yang G. H. Mechanism of ammonium removal in the completely autotrophic nitrogen removal in one reactor process [Механізм видалення амонію при повністю автотрофному видаленні азоту в одному реакторі] / G. H. Yang, F. Fang, J. S. Guo, Y. Qin, Y. Wei // *Huan jing ke xue= Huanjing*. – 2009. – V. 30, № 1. – P. 102 – 107.

94. Nozhevnikova A. N. Application of the microbial process of anaerobic ammonium oxidation (ANAMMOX) in biotechnological wastewater treatment [Застосування мікробного процесу анаеробного окислення амонію (ANAMMOX) при біотехнологічному очищенні стічних вод] / A. N. Nozhevnikova, M. V. Simankova, Yu. V. Litti // *Applied Biochemistry and Microbiology*. – 2012. – V. 48, № 8. – P. 667 – 684.

95. Mousavi S. A. Effect of carbon source on acclimatization of nitrifying bacteria to achieve high-rate partial nitrification of wastewater with high ammonium concentration [Вплив джерела вуглецю на акліматизацію нітрифікуючих бактерій для досягнення високошвидкісної часткової нітрифікації стоків з високою концентрацією амонію] / S. A. Mousavi, S. Ibrahim, M. K. Aroua // *Applied Water Science*. – 2017. – V. 7, № 1. – P. 165 – 173.

96. Han M. Pretreatment of contaminated raw water by a novel double-layer biological aerated filter for drinking water treatment [Переробка забрудненої сирової води новим двошаровим біологічним газовим фільтром для очищення питної води] / M. Han, Z. Zhao, F. Cui, W. Gao, J. Liu, Z. Q. Zeng // *Desalination and Water Treatment*. – 2012. – V. 37, № 1 – 3. – P. 308 – 314.

97. Nabizadeh R. Feasibility study of organic matter and Ammonium removal using loofa sponge as a supporting medium in an aerated submerged fixed-film reactor (ASFFR) [Техніко-економічне обґрунтування видалення органічних речовин та амонію з використанням губки з люфи як допоміжного середовища в газованому зануреному нерухомо-плівковому реакторі (ГЗНПР)] / R. Nabizadeh, K. Naddafi, A. Mesdaghinia, A. H. Nafez // *Electronic Journal of Biotechnology*. – 2008. – V. 11, № 4. – P. 6 – 7.

98. Su Jung-Jeng Ammonium reduction from piggery wastewater using immobilized ammonium-reducing bacteria with a full-scale sequencing batch reactor on farm [Зниження вмісту амонію в каналізаційних стічних водах з використанням іммобілізованих аммоній-редуючих бактерій з повномасштабним секційним паровим реактором на фермі] / Jung-Jeng Su, Yuan-Chie Chang, Shun-Ming Huang // *Water Science and Technology*. – 2014. – V. 69, № 4. – P. 840 – 846.

99. Ganigué R. Long-term operation of a partial nitrification pilot plant treating leachate with extremely high ammonium concentration prior to an anammox process [Довгострокова експлуатація пілотної установки часткового нітритування, яка обробляє фільтрат з надзвичайно високою концентрацією амонію перед анаеробним окисленням] / R. Ganigué, J. Gabarró, A. Sànchez-Melsió, M. Rusalleda, H. López, X. Vila, M. D. Balaguer // *Bioresource technology*. – 2009. – V. 100, № 23. – P. 5624 – 5632.

100. Belli T. J. Effect of solids retention time on nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater in a sequencing batch membrane bioreactor [Вплив часу утримання твердих часток на видалення азоту та фосфору з муніципальних стічних вод у послідовному мембранному біореакторі] / T. J. Belli, J. K. B. Bernardelli, R. E. da Costa, J. P. Bassin, M. C. S. Amaral, F. R. Lapolli // *Environmental technology*. – 2017. – V. 38, № 7. – P. 806 – 815.

101. Dexiang L. I. A. O. Effect of inorganic carbon on anaerobic ammonium oxidation enriched in sequencing batch reactor [Вплив неорганічного вуглецю на анаеробне окислення амонію, збагаченого в реакторі періодичного дії] /

L. I. A. O. Dexiang, L. I. Xiaoming, Y. A. N. G. Qi, Z. E. N. G. Guangming, G. U. O. Liang, Y. U. E. Xiu // *Journal of Environmental Sciences*. – 2008. – V. 20, № 8. – P. 940 – 944.

102. Prado N. Semi-industrial-scale process for dilute swine wastewater treatment using a submerged membrane bioreactor (MBR) with direct reuse of treated water [Напівпромисловий процес для очищення стічних вод з використанням зануреного мембранного біореактора (ЗМБ) з безпосереднім повторним використанням очищеної води] / N. Prado, J. Ochoa, J. L. Audic, A. Amrane, J. Meinhold // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2007. – V. 5, № 5. – P. 68.

103. Chang W. S. Ammonium nitrogen removal characteristics of zeolite media in a Biological Aerated Filter (BAF) for the treatment of textile wastewater [Характеристики видалення амонійного азоту в цеолітних середовищах у біологічному аерованому фільтрі (БАФ) для обробки текстильних стічних вод] / W. S. Chang, H. T. Tran, D. H. Park, R. H. Zhang, D. H. Ahn // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2009. – V. 15, № 4. – P. 524 – 528.

104. Guo Y. The simultaneous removal of ammonium and manganese from groundwater by iron-manganese co-oxide filter film: the role of chemical catalytic oxidation for ammonium removal [Одночасне видалення амонію та марганцю з ґрунтових вод за допомогою оксидної залізо-марганцевої фільтрувальної плівки: роль хімічного каталітичного окислення для видалення амонію] / Y. Guo, T. Huang, G. Wen, X. Cao // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 308. – P. 322 – 329.

105. Escudero A. Ammonium removal from anaerobically treated effluent by *Chlamydomonas acidophila* [Видалення амонію з анаеробно очищених стоків за допомогою *Chlamydomonas acidophila*] / A. Escudero, F. Blanco, A. Lacalle, M. Pinto // *Bioresource technology*. – 2014. – V. 153. – P. 62 – 68.

106. de-Bashan L. E. *Chlorella sorokiniana* UTEX 2805, a heat and intense, sunlight-tolerant microalga with potential for removing ammonium from wastewater [Хлорелла UTEX 2805, тепло та інтенсивність, стійкість до сонячних променів]

мікрроводоростей з можливістю видалення амонію із стічних вод] / L. E. de-Bashan, A. Trejo, V. A. R. Huss, J. P. Hernandez, Y. Bashan // *Bioresource Technology*. – 2008. – V. 99, № 11. – P. 4980 – 4989.

107. Infante C. Removal of ammonium and phosphate ions from wastewater samples by immobilized *Chlorella* sp. [Видалення іонів амонію та фосфатів із зразків стічних вод шляхом іммобілізації *Chlorella* sp.] / C. Infante, I. León, J. Florez, A. Zárate, F. Barrios, C. Zapata // *International journal of environmental studies*. – 2013. – V. 70, № 1. – P. 1 – 7.

108. Xin Li Growth and nutrient removal properties of a freshwater microalga *Scenedesmus* sp. LX1 under different kinds of nitrogen sources [Рост та властивості видалення поживних речовин прісноводної мікросвіті *Scenedesmus* sp. LX1 з різними джерелами азоту] / L. Xin, H. Hong-ying, G. Ke, Y. Jia // *Ecological Engineering*. – 2010. – V. 36, № 4. – P. 379 – 381.

109. Jang J. K. Improved electricity generation by a microbial fuel cell after pretreatment of ammonium and nitrate in livestock wastewater with microbubbles and a catalyst [Покращена генерація електроенергії мікроорганічною паливною коміркою після попередньої обробки аміаку та нітратів у стічних водах худоби з мікробульбашками та каталізатором] / J. K. Jang, T. Kim, S. Kang, J. H. Sung, Y. K. Kang, Y. H. Kim // *Journal of microbiology and biotechnology*. – 2016. – V. 26, № 11. – P. 1965 – 1971.

110. Araya F. Effects of aeration and natural zeolite on ammonium removal during the treatment of sewage by mesocosm-scale constructed wetlands [Вплив аерації та природного цеоліту на вилучення амонію під час обробки стічних вод за допомогою побудованих водно-болотних угідь] / F. Araya, I. Vera, K. Saez, G. Vidian // *Environmental technology*. – 2016. – V. 37, № 14. – P. 1811 – 1820.

111. Kurama H. Ammonium removal from aqueous solutions by dissolved air flotation in the presence of zeolite carrier [Видалення амонію з водних розчинів шляхом флотації у присутності цеоліту] / H. Kurama, C. Karagüzel, T. Mergan, M.S. Çelik // *Desalination*. – 2010. – V. 253, № 1-3. – P. 147 – 152.

112. Haung Xu The effects of different substrates on ammonium removal in constructed wetlands: a comparison of their physicochemical characteristics and ammonium-oxidizing prokaryotic communities [Вплив різних субстратів на видалення амонію на побудованих водно-болотних угіддях: порівняння їх фізико-хімічних характеристик та окислюючих амоній прокаріотичних спільнот] / Xu Haung, Chaoxiang Liu, Zhen Wang, Chunfang Gao, Gefu Zhu, Lin Liu // CLEAN–Soil, Air, Water. – 2013. – V. 41, № 3. – P. 283 – 290.

113. Huang G. Ammonium-nitrogen-contaminated groundwater remediation by a sequential three-zone permeable reactive barrier (multibarrier) with oxygen-releasing compound (ORC)/clinoptilolite/spongy iron: column studies [Очищення підземних вод, забруднених амонієм і азотом при використанні послідовного трьохзонного проникного реакційного бар'єру (мультибар'єр), що складається з киснево-вивільняючих сполук (КВС)/клиноптилоліта/пористого заліза: дослідження в колонках] / Gouxin Huang, Fei Liu, Yingzhao Yang, Xiangke Kong, Shengpin Li, Ying Zhang, Dejun Gao // Environmental Science and Pollution Research. – 2015. – V. 22, № 5. – P. 3705 – 3714.

114. Rezaei M. Effect of clinoptilolite addition on nutrient removal in a membrane bioreactor [Вплив додавання кліноптилоліту на видалення поживних речовин в мембранному біореакторі] / M. Rezaei, M. H. Sarrafzadeh, M. R. Mehrnia, M. A. Aroon // Desalination and Water Treatment. – 2015. – V. 54, № 11. – P. 2920 – 2927.

115. Нітратне забруднення джерел питної води в Україні: дослідження БЕГО «МАМА-86» за 2001–2008 р. [Електронний ресурс]. – Київ, 2009. – 16 с. – Режим доступу : <http://archive.mama-86.org/images/stories/publications/nitrates-2009-web.pdf>

116. Giammarino M. Nitrates in drinking water: relation with intensive livestock production [Нітрати у питній воді: зв'язок з інтенсивним тваринництвом] / M. Giammarino, P. Quatto // Journal of Preventive Medicine and Hygiene – 2015. – V. 56. 4. – P. 187 – 189.

117. Коткова Т. М. Моніторинг забруднення сполуками азоту річок Луганського району Житомирської області / Т. М. Коткова, В. І. Котков, Г. О. Селезньова // Вісник ЖНАЕУ. – 2011. – № 2, т. 1. – С. 123 – 128.

118. Yanhao Z. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor [Аутогідрогенотрофна денітрифікація питної води з використанням ПВХ мембрани в плівковому реакторі] / Z. Yanhao, Z. Fohua, X. Siqing, W. Xuejiang, L. Jixiang // J. Hazardous Mater. – 2009. – № 1. – P. 203 – 209.

119. Xiao L. Wastewater treatment and microbial communities in an integrated photo-bioelectrochemical system affected by different wastewater algal inocula [Очищення стічних вод і мікробних спільнот в інтегрованій фото-біоелектрохімічній системі, яка піддається впливу інокульованої водорості] / L. Xiao, E.B. Young, J.J. Grothjan, S. Lyon, H. Zhang, Z. He // Algal Res. – 2015. – V. 12. – P. 446 – 454.

120. Pradhan S. Impact of salinity on organic matter and nitrogen removal from a municipal wastewater RO concentrate using biologically activated carbon coupled with UV/H₂O₂ [Вплив солоності на органічні речовини та на видалення азоту зі стічних вод муніципальних зворотньоосматичних концентратів з використанням біологічно активованого вугілля в поєднанні з УФ/H₂O₂] / S. Pradhana, L. Fana, F. A. Roddicka, E. Shahsavarib, A. S. Ballb // Water Research. – 2016. – V. 94. – P. 103 – 110.

121. Zhang Y. Autohydrogenotrophic denitrification of drinking water using a polyvinyl chloride hollow fiber membrane biofilm reactor [Аутогідрогенотрофна денітрифікація питної води при використанні ПВХ мембран в плівковому реакторі] / Z. Yanhao, Z. Fohua, X. Siqing, W. Xuejiang, L. Jixiang // J. Hazardous Mater. – 2009. – V. 170, № 1. – P. 203 – 209.

122. Волошин В. С. Технологические процессы отходообразования при биологической очистке / В. С. Волошин, Т. Г. Данилова, О. Н. Аксенова // Вісн. Приазов. держ. техн. ун-ту. – 2008. – № 18. – С. 244 – 247.

123. McAdam E. J. Immersed membrane bioreactors for nitrate removal from drinking water: cost and feasibility [Застосування мембранних біореакторів для видалення нітратів при підготовці питної води: вартість та доцільність] / E. J. McAdam, S. J. Judd // *Desalination*. – 2008. – V. 231, № 1-3. – P. 52 – 60.

124. Fernandez-Nava Y. Denitrification of wastewater containing high nitrate and calcium concentrations [Денітрифікація стічних вод, що містять високі концентрації нітратів та кальцію] / Y. Fernandez-Nava, E. Maranon, J. Soons, L. Castrillon // *Bioresour. Technol.* – 2008. – V. 99, № 17. – P. 7976 – 7981.

125. Jinyou S. Biological denitrification of high-nitrate wastewater in a modified anoxic/oxic-membrane bioreactor (A/O-MBR) [Біологічна денітрифікація стічних вод з високим вмістом нітратів в модифікованому безкиснево/кисневому мембранному біореакторі] / S. Jinyou, H. Rui, H. Weiqing, S. Xiuyun, L. Jiansheng, W. Lianjun // *J. Hazardous Mater.* – 2009. – V. 172, № 1-3. – P. 595 – 600.

126. Upadhyaya G. Simultaneous removal of nitrate and arsenic from drinking water sources utilizing a fixed-bed bioreactor system [Одночасне видалення нітратів та миш'яку з питної води шляхом використання системи біореактора з фіксованим шаром] / G. Upadhyaya, J. Jackson, T. M. Clancy, P. H. Sung, J. Brown, K. F. Hayes, L. Raskin // *Water Res.* – 2010. – V. 44, № 7. – P. 4958 – 4969.

127. Ayyasamy P. M. Nitrate removal from synthetic medium and groundwater with aquatic macrophytes [Видалення нітратів із синтетичного середовища та ґрунтових вод за допомогою водних макрофітів] / P. M. Ayyasamy, S. Rajakumar, M. Sathishkumar, K. Swaminathan, K. Shanthi, P. Lakshmanaperumalsamy, S. Lee // *Desalination*. – 2009. – V. 242, № 1-3. – P. 286 – 296.

128. Luigi R. Application of photocatalysis as a post treatment method of a heterotrophic-autotrophic denitrification reactor effluent [Застосування фотокаталізу як методу доочистки в гетеротрофно-автотрофному денітрифікаційному реакторі] / Luigi R., C. D. Rocca, V. Belgiorno, M. Bekbolet // *Chemosphere*. – 2008. – V. 72, № 11. – P. 1706 – 1711.

129. Пат. 2322399 Россия, С 02 F 3/32 (2006.01), С 02 F 101/16 (2006.01)
Способ очистки сточных вод от аммонийных солей, нитратов и нитритов /
Вайсман Я. И., Рудакова Л. В., Калинина Е. В. – заявл. 03.07.2006; опубл.
20.04.2008.
130. Dhulap V. P. Seasonal study and its impact on sewage treatment in the
angular horizontal subsurface flow constructed wetland using aquatic macrophytes
[Сезонні дослідження і їх вплив на очистку стічних вод в підземному потоці
боліт за допомогою водних макрофітів] / V. P. Dhulap, I. B. Ghorade, S. S. Patil
// IMPACT: IJRET – 2014. – V. 2, № 5. – P. 213 – 224.
131. Soumya G. N. Efficacy of seagrass *Cymodocea rotundata* beads on the
removal of excessive nutrients in shrimp aquaculture wastewater [Ефективність
водоростей *Cymodocea rotundata* для видалення надлишкових поживних
речовин в стічних водах аквакультури креветок] / G. N. Soumya,
N. Manickavasagam, P. Santhanam, S. D. Kumar // Journal of Water Chemistry and
Technology. – 2017. – V. 39, № 4. – P. 250 – 255.
132. Zhe H. Вилучення нітратів при очищенні питної води в
біоінженерній споруді / H. Zhe, L. Yong, Z. Qin-li, B. Jing-hui // Hefei gongye
daixue хuebao. Ziran kexue ban. – 2010. – V. 33. – P. 572 – 575.
133. Schipper L. A. Nitrogen transformation in a denitrification layer irri-
gated with dairy factory effluent [Денітрифікація при очищенні стічних вод
молочного заводу з використанням ґрунтової системи] / L. A. Schipper,
A. McGill // Water Res. – 2008. – V. 42, № 10 – 11. – P. 2456 – 2464.
134. Tsui L. The feasibility of applying immature yard-waste
compost to remove nitrate from agricultural drainage effluents: a preliminary as-
sessment [Застосування недозрілого компосту для видалення нітратів з
дренажних стічних вод в сільському господарстві: попередня оцінка] / L. Tsui,
I. G. Krapas, W. R. Roy // J. Hazardous Mater. – 2007 – V. 144, № 1 – 2. –
P. 585 – 589.

135. Youichi S. Розкладання іонів нітрату відходами бамбука / S. Youichi, N. Toshiyuki, H. Katsutochi, H. Kazumasa, N. Kiyomi // *Sci. and Technol. Energ. Mater.* – 2010. – V. 71, № 1 – 3. – P. 1 – 7.

136. Wang T. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution [Використання зелених наночастинок заліза, синтезованих в присутності екстрактів зеленого чаю і евкالіпта, для видалення нітратів з водних розчинів] / T. Wang, J. Lin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu // *Journal of Cleaner Production.* – 2014. – V. 83. – P. 413 – 419.

137. Shelir E. Mathematical modelling and reactor design for multi-cycle bioregeneration of nitrate exhausted ion exchange resin [Математичне моделювання і конструкція реактора для біорегенерації нітратної іонообмінної смоли] / E. Shelir, J. R. Deborah // *Water Research.* – 2016. – V. 88. № 1 – P. 766 – 776.

138. Гомеля М. Д. Оцінка ефективності аніонітів в маловідходних процесах очищення води від нітратів / М. Д. Гомеля, О. В. Голтвяницька, Т. О. Шаблій // *Вісн. Нац. техн. ун-ту «ХПІ».* – 2012. – № 1. – С. 84 – 90.

139. Primo O. Nitrate removal from electro-oxidized landfill leachate by ion exchange [Видалення нітратів з стічних вод свалок з використанням іонного обміну] / O. Primo, M. J. Rivero, A. M. Urtiaga, I. Ortiz // *J. Hazardous Mater.* – 2009. – V. 164, № 1. – P. 389 – 393.

140. Neale P. A. Magnetic ion exchange: Is there potential for international development? [Магнітний іонний обмін: чи є потенціал для міжнародного розвитку?] / P. A. Neale, A. I. Schafer // *Desalination.* – 2009. – V. 248, № 1 – 3. – P. 160 – 168.

141. Liu C. Preparation of nitrate-selective porous magnetic resin and assessment of its performance in removing nitrate from groundwater [Приготування нітрат-селективної пористої магнітної смоли та оцінка її ефективності при видаленні нітрату з підземних вод] / C. Liu, L. Zhu, Q. Zhang, W. Chen // *Environmental technology* – 2017. – V. 38, № 3. – P. 231 – 238.

142. Ларионов А. Процесс ACWA NITREAT эффективно удаляет нитраты, образует мало отходов и отличается небольшим энергопотреблением / А. Ларионов // Вода Mag. – 2010. – С. 24 – 26.

143. Songa W. Adsorption of nitrate from aqueous solution by magnetic amine-crosslinked biopolymer based corn stalk and its chemical regeneration property [Адсорбція нітратів з водних розчинів магнітними біополімерами, які складаються з стебла кукурудзи та їх хімічна регенерація] / W. Songa, B. Gaoa, X. Xua, F. Wanga, N. Xuea, S. Suna, W. Songb, R. Jiab // Journal of hazardous materials. – 2016. – V. 304. – P. 280 – 290.

144. Jianfa L. Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite [Видаленні нітратів за допомогою нуль-валентного заліза та бентоніту] / L. Jianfa, L. Yimin, M. Qingling // J. Hazardous Mater. – 2010. – № 3. – P. 188 – 193.

145. Dong-Wan C. The role of clay minerals in the reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron [Роль глиняних мінералів у зменшенні концентрації нітратів в ґрунтових водах при використанні нуль-валентного заліза] / C. Dong-Wan, C. Chul-Min, J. Byong-Hun, K. Yongje, K. M. Ali, S. Hocheol // Chemosphere. – 2010. – № 2. – P. 611 – 616.

146. Mohsenipour M. Nitrate adsorption on clay kaolin: batch tests [Адсорбція нітратів на каоліні: випробування виробів] / M. Mohsenipour, S. Shahid, K. Ebrahimi // Journal of Chemistry. – 2015. – V. 2015 – P. 1 – 7.

147. Bhardwaja D. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer [Синтез і модифікація кліноптилоліту та монтмориленіту для видалення нітратів і отримання азотних добрив] / D. Bhardwaja, M. Sharmab, P. Sharmac, R. Tomard // Journal of Hazardous Materials. – 2012. – V. 228. – P. 292 – 300.

148. Lizhu H. A two-stage soil infiltration system incorporated with heterotrophic denitrification (TSISHD) for urban runoff treatment [Двостадійна система земляної інфільтрації для очищення міських стічних вод] / H. Lizhu, X. Xue,

S. Yiran, F. Chuanping // *Hydrology Research*. – 2015. – V. 47, № 22. – P. 10 – 25.

149. Usman A. R. A. Chemically modified biochar produced from conocarpus waste increases NO_3^- removal from aqueous solutions [Хімічно модифіковане біовугілля для видалення нітратів з водних розчинів] / A. R. A. Usman, M. Ahmad, M. El-Mahrouky, A. Al-Omran, Y. S. Ok, A. S. Sallam // *Environ. Geochem. Health*. – 2016. – V. 38 – P. 511 – 521.

150. Bao-Yu G.. Preparation and characteristics of quaternary amino anion exchanger from wheat residue [Підготовка та характеристика четвертинного амінного аніоніту для очищення від залишків пшениці] / G. Bao-Yu, X. Xing, W. Yu, Y. Qin-Yan, X. Xiu-Ming // *J. Hazardous Mater.* – 2009. – № 3. – P. 461 – 468.

151. Xu X.. Sorption of nitrate onto amine-crosslinked wheat straw: Characteristics, column sorption and desorption properties [Адсорбція нітратів пшеничного соломом, що модифікована амінами. Характеристика адсорбенту, сорбція в колонках, десорбція] / X. Xu, G. Bao-Yu, Z. Qian-Qian, Y. Qin-Yan, L. Qian // *J. Hazardous Mater.* – 2011. – V. 186, № 2. – P. 206 – 211.

152. Булавина Е. В. Электровосстановление нитрат-ионов на медьсодержащих композитных электродах с ионообменной/углеродной основой: дис. на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.05 / Булавина Екатерина Владимировна. – Воронеж, 2015. – 137 с.

153. Ghanbari F. Simultaneous application of iron and aluminum anodes for nitrate removal: a comprehensive parametric study [Одночасне застосування залізного і алюмінієвого анода для видалення нітратів] / F. Ghanbari, M. Moradi, A. Mohseni-Bandpei, F. Gohari, T. Mirtaleb Abkenar, E. Aghayani // *Int J Environ Sci Technol*. – 2014. – V. 11 – P. 1653 – 1660.

154. Reyter D. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO_2 coupled electrodes – influence of the anode/cathode surface area ratio [Видалення нітрату в процесі електролізу при використанні мідного та Ti/IrO_2

електродів – вплив співвідношення площі анод/катод] / D. Reyter, D. Belanger, L. Roue // *Water Res.* – 2010. – V. 44, № 2. – P. 1918 – 1926.

155. Durivault L. Cu-Ni materials prepared by mechanical milling: Their properties and electrocatalytic activity towards nitrate reduction in alkaline medium [Cu-Ni матеріали, отримані механічним помелом. Їх властивості і електрокаталітична активність до відновлення нітратів у лужному середовищі] / L. Durivault, O. Brylev, D. Reyter, M. Sarrazin, D. Belanger, L. Roue // *J. Alloys and Compounds.* – 2007. – V. 432, № 1 – 2. – P. 323 – 332.

156. Jin-Hee Y. Enhancement of nitrate removal from a solution of mixed nitrate, chloride and sulfate ions using a nitrate-selective carbon electrode [Підвищення видалення нітратів із змішаного розчину нітратів, хлоридів і сульфат-іонів з використанням нітрат-селективного вуглецевого електроду] / Y. Jin-Hee, C. Jae-Hwan // *Desalination.* – 2013. – V. 320. – P. 10 – 16.

157. Kim J. Effect of the organic and nitrogen removal and electricity production on changing the external resistor and the inflow loading in the biocathode microbial fuel cell [Вплив видалення органічних речовин і азоту, та виробництва електроенергії на зміну зовнішнього резистора і приточне завантаження в біокатод мікробіологічної комірки] / J. Kim, B. Kim, H. Kim, Zuwhan Yun // *Journal of Korean Society on Water Environment.* – 2015. – V. 31, № 5. – P. 556 – 562.

158. Осипенко В. О. Очистка воды от нитратов с глубоким их концентрированием методом электродиализа / В. О. Осипенко, М. Н. Балакина, Д. Д. Кучерук, В. В. Гончарук // *Химия и технология воды.* – 2014. – Т. 36, № 2. – С. 138 – 144.

159. Jian Z. Nitrogen removal efficiency of iron-carbon micro-electrolysis system treating high nitrate nitrogen organic pharmaceutical wastewater [Ефективність видалення азоту в залізо-вуглецевій системі мікроелектролізу, що обробляє органічні фармацевтичні стічні води з високим вмістом нітратів] / Z. Jian, D. Song-hua, C. Yao, H. Bin // *J. Cent. S. Univ. Technol.* – 2009. – V. 16. – P. 368 – 373.

160. Dehghani M. Optimizing electrocoagulation process for the removal of nitrate from aqueous solution [Оптимізації процесу електрокоагуляції для видалення нітратів з водних розчинів] / M. Dehghan, M. Hoseini, M.-K. F. Fath-Aabaadi, Z. Elhamiyan, N. Shamsedini, M. Ghanbarian, S. Shahsavani, A. N. Baghani // Jundishapur J Health Sci. – 2016. – V. 8, № 1. – P. 2 – 5.

161. Broseus R. Removal of total dissolved solids, nitrates and ammonium ions from drinking water using charge-barrier capacitive deionization [Видалення загальної кількості розчинених твердих речовин, нітратів та іонів амонію з питної води з використанням електричного бар'єру при ємнісній деіонізації води] / R. Broseus, J. Cigana, B. Barbeau, C. Daines-Martinez, H. Suty // Desalination – 2009. – V. 249, № 2 – P. 217 – 223.

162. Bao-chen C. Вивчення каталітичного відновлення при видаленні нітратів з питної води / C. Bao-chen, Z. Fu, X. Zheng-li, L. Shu-zhi // Yingyong huagong. – 2008. – V. 37. – P. 1081 – 1085.

163. Cherchi C. An innovative engineered biocatalysts technology for nutrient removal from wastewater [Інноваційна технологія біокатализаторів для видалення поживних речовин із стічних вод] / C. Cherchi, D. Cote, H. Castro, H. Schmidt, H. Aiken, K. Schwab, J. G. Jacangelo // Proceedings of the Water Environment Federation. – 2017. – V. 2017, № 3. – P. 546 – 553.

164. Гавриленко А. В. Нанокатализаторы в очистке сточных вод / А. В. Гавриленко // Сборник тезисов Всероссийской школы-семинара для студентов, аспирантов и молодых ученых «Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы» – г. Белгород – 2008, С. 37 – 40.

165. Chaplin B. P. Stimulating in situ hydrogenotrophic denitrification with membrane-delivered hydrogen under passive and pumped groundwater conditions [Інтенсифікація водородотрофної денітрифікації з водородом, высвобожденным мембранным методом, в условиях пассивной и напорной подачи] / B. P. Chaplin, M. R. Schnobrich, M. A. Widdowson, M. J. Semmens, P. J. Novak // J. Environ. Eng. – 2009. – V. 135, № 8. – P. 666 – 676.

166. Лозовский А. В. Исследование фотокаталитической активности катализаторов Ag/TiO_2 в реакции восстановления нитрат-ионов в водных средах / А. В. Лозовский, И. В. Столярова, Р. В. Приходько, В. В. Гончарук // Химия и технол. воды. – 2009. – V. 31, № 6. – P. 631 – 642.

167. Kyung-Hee S. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron [Мікробне видалення з природних вод нітратів в присутності Fe^0] / S. Kyung-Hee, D. K. Cha // Chemosphere. – 2008. – V. 72, № 2. – P. 257 – 262.

168. Jung-Hwa J. Denitrification of simulated nitrate-rich wastewater using sulfamic acid and zinc scrap [Денітрифікація синтетичних стічних вод з високим вмістом нітратів сульфаміною кислотою та цинковим скрапом] / J. Jung-Hwa, G. Ankur, S. Ho-Jun, P. Jinwon // Chem. Pap. – 2011. – V. 65, № 6 – P. 437 – 446.

169. Hee Sun M.. A long-term performance test on an autotrophic denitrification column for application as a permeable reactive barrier [Довгострокове випробування аутотрофної денітрифікаційної колонки для застосування її в якості пропускного реактивного бар'єру] / M. Hee Sun, S. Do Yun, N. Kyoungphile, K. Jae Young // Chemosphere. – 2008. – V. 73, № 5. – P. 723 – 728.

170. Lie Y. Восстановление нитратного азота при использовании наночастиц Fe^0 с добавлением $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ / Y. Lie, X. Bin, X. Sheng-ji, G. Nai-yun, L. Da-peng, T. Fu-xiang // Zhongguo jishui paishui. – 2010. – V. 26, № 3. – P. 69 – 71, 75.

171. Mahamudur I. Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency [Синтез и физико-химические свойства слоистых двойных гидроксидов в системе Zn-Al-Cl и их использование для удаления нитратов] / I. Mahamudur, P. Rajkishore // Desalination. – 2010. – V. 256, № 1 – 3. – P. 120 – 128.

172. Fernandez-Nava Y. Denitrification of wastewater containing high nitrate and calcium concentrations [Денітрифікація стічних вод, що містять високі

концентрації нітратів та кальцію] / Y. Fernandez-Nava, E. Maranon, J. Soons, L. Castrillon // *Bioresour. Technol.* – 2008. – V. 99, № 17. – P. 7976 – 7981.

173. Samarghandi M. R. Application of photo-fenton process for the removal of nitrate from aqueous solutions [Застосування процесу Фентона для видалення нітратів з водних розчинів] / M. R. Samarghandi, B. G. Khojasteh // *Jundishapur Journal of Health Sciences.* – 2013. – V. 5, № 2. – P. 99 – 106.

174. Lin X. Удаление нитратов из грунтовых вод денитрификационной стенкой / X. Lin, W. Jia-quan // *Hefei gongye daxue xuebao.* – 2008. – V. 31, № 10. – P. 1561 – 1564.

175. Hayrynen K. Concentration of ammonium and nitrate from mine water by reverse osmosis and nanofiltration [Видалення амонію та нітратів з шахтних стічних вод зворотним осмосом і нанофільтрацією] // K. Hayrynen, E. Pongracz, V. Vaisanen, N. Pap, M. Manttari, J. Langwaldt, L. K. Riitta // *Desalination.* – 2009. – V. 240, № 1-3. – P. 280 – 289.

176. Kombo Mpindou G. O. M.. Estudio experimental de la eliminación de nitratos mediante nanofiltración: aplicación a la determinación de modelos de transporte [Експериментальне дослідження видалення нітратів нанофільтрацією: застосування для визначення транспортних моделей]: PhD Thesis / G. O. M. Kombo Mpindou. – Valencia, 2015. – 319 p.

177. Yuntao G. Комбінований процес коагуляції і ультрафільтрації для очищення пластової води на півдні КНР / G. Yuntao, C. Pengfei, Z. Xihui // *Qinghua daxue xuebao. Ziran kexue ban* – 2009. – V. 50, № 2. – P. 1416 – 1420.

178. Иевлева О. С. Влияние высокомолекулярных аминов на извлечение нитратов из водных растворов методом нанофильтрации / О. С. Иевлева, В. П. Бадеха, В. В. Гончарук // *Химия и технология воды.* – 2012. – Т. 34, № 3. – С. 232 – 243.

179. Иевлева О. С. Влияние низкомолекулярных аминов на извлечение нитратов методом нанофильтрации / О. С. Иевлева, В. П. Бадеха, В. В. Гончарук // *Химия и технол. воды.* – 2010. – Т. 32, № 4. – P. 438 – 447.

180. Гончарук В. В. Очистка воды от нитратов методом обратного осмоса низкого давления / В. В. Гончарук, В. О. Осипенко, М. Н. Балакина, Д. Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 2013. – Т. 35, № 2. – С. 125 – 131.

181. Epsztein R. Selective nitrate removal from groundwater using a hybrid nanofiltration-reverse osmosis filtration scheme [Селективне видалення нітратів з підземних вод з використанням гібридної схеми нанофільтрація-зворотний осмос] / R. Epsztein, O. Nir, O. Lahav, M. Green // Chem. Eng. J. – 2015. – V. 279. – P. 372 – 378.

182. Sperlich A. Treatment of membrane concentrates: phosphate removal and reduction of scaling potential [Очистка мембранних концентратів: видалення фосфатів та зменшення потенціалу накипоутворення] / A. Sperlich, D. Warschke, C. Wegmann, M. Ernst, M. Jekel // Water Science and Technology. – 2010. – V. 61, № 2. – P. 301 – 306.

183. Tolkou A.K. Review of recent patents on coagulation/flocculation (C/F) process: methods and applications with emphasis on phosphates removal [Огляд останніх патентів щодо процесів коагулювання/флокуляції (C/F): методи та додатки з акцентом на видалення фосфатів] / A. K. Tolkou, A. I. Zouboulis // Recent Patents on Materials Science. – 2014. – V. 7, № 2. – P. 151 – 163.

184. Hosni K. Conditions influencing the removal of phosphate from synthetic wastewater: influence of the ionic composition [Умови, що впливають на видалення фосфату з синтетичних стічних вод: вплив іонного складу] / K. Hosni, S. B. Moussa, M. B. Amor // Desalination. – 2007. – V. 206, № 1–3. – P. 279 – 285.

185. Zhao Y. Evaluation of a novel composite inorganic coagulant prepared by red mud for phosphate removal [Оцінка нового композитного неорганічного коагулянту, отриманого з червоної глини для видалення фосфату] / Y. Zhao, L. Y. Zhang, F. Ni, B. Xi, X. Xia, X. Peng, Z. Luan // Desalination. – 2011. – V. 273, № 2. – P. 414 – 420.

186. Коваленко А. Н. Исследование влияния активированного раствора коагулянта на процесс дефосфатизации сточных вод / А. Н. Коваленко,

Т. А. Шевченко // «Науковий вісник будівництва»: Зб. наук. праць. – 2009. – №. 52. – С. 163 – 166.

187. Шевченко Т. А. Эффективность очистки сточных вод от соединений фосфора / Т. А. Шевченко // Научно-технический сборник. – 2006. – № 74. – С. 254 – 259.

188. Nguyen D. D. Influences of operational parameters on phosphorus removal in batch and continuous electrocoagulation process performance [Вплив експлуатаційних параметрів на вилучення фосфору при періодичному та неперервному процесі електрокоагуляції] / D. D. Nguyen, Y. S. Yoon, X. T. Bui, S. S. Kim, S. W. Chang, W. Guo, H. H. Ngo // Environmental Science and Pollution Research. – 2017. – V. 24, № 32. – P. 25441 – 25451.

189. Franco D. Removal of phosphate from surface and wastewater via electrocoagulation [Видалення фосфату із поверхневих та стічних вод електрокоагуляцією] / D. Franco, J. Lee, S. Arbelaez, N. Cohen, J. Y. Kim // Ecological Engineering. – 2017. – V. 108. – P. 589 – 596.

190. Attour A. Intensification of phosphate removal using electrocoagulation treatment by continuous pH adjustment and optimal electrode connection mode [Інтенсифікація видалення фосфатів за допомогою електрокоагуляційної обробки шляхом постійного регулювання рН та оптимального режиму з'єднання електродів] / A. Attour, N. B. Grich, M. M. Tlili, M. B. Amor, F. Lapicque, J. P. Leclerc // Desalination and Water Treatment. – 2016. – V. 57, № 28. – P. 13255 – 13262.

191. Gautam R. K. Remediation technologies for phosphate removal from wastewater: an overview [Технології видалення фосфатів з стічних вод: огляд] / R. K. Gautam, S. Banerjee, P. K. Gautam, M. C. Chattopadhyaya // Adv. Environ. Res.. – 2014. – V. 36. – P. 177 – 200.

192. Kiliç M. Y. Landfill leachate treatment by the combination of physico-chemical methods [Очистка фільтрату звалища шляхом поєднання фізико-хімічних методів] / M. Y. Kiliç, K. Kestioglu, T. Yonar // Journal Biology Environmental Scientific. – 2007. – V. 1, № 1. – P. 37 – 43.

193. Hrenovic J. Sepiolite as carrier of the phosphate-accumulating bacteria *Acinetobacter junii* [Сепіоліт як носій фосфатно-накопичуючих бактерій *Acinetobacter junii*] / J. Hrenovic, D. Tibljas, T. Ivankovic, D. Kovacevic, L. Sekovanic // *Applied clay science*. – 2010. – V. 50, № 4. – P. 582 – 587.

194. Пилипенко Ю. В. Локальная доочистка хозяйственно-бытовых сточных вод малых объемов методом сорбции на активированном угле / Ю. В. Пилипенко, В. М. Нежлукченко, О. О. Демьянова // *Науковий вісник ХДМІ*. – 2009. – № 1(1). – С. 140 – 145.

195. Mielcarek A. Effect of the C:N:P ratio on the denitrifying dephosphatation in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) [Вплив співвідношення C:N:P на денітрифікаційну дефосфотацію в послідовному періодичному біоплівковому реакторі (ППБР)] / A. Mielcarek, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, A. J. Thornton, T. Jóźwiak, P. Szymczyk // *Journal of Environmental Sciences*. – 2015. – V. 38. – P. 119 – 125.

196. Mielcarek A. The feasibility of citric acid as external carbon source for biological phosphorus removal in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) [Можливість використання лимонної кислоти в якості зовнішнього джерела вуглецю для біологічного видалення фосфору в послідовному періодичному біоплівковому реакторі (ППБР)] / A. Mielcarek, J. Rodziewicz, W. Janczukowicz, A. J. Thornton // *Biochemical Engineering Journal*. – 2015. – V. 93. – P. 102 – 107.

197. Жуйков В. Ю. Очистка сточных вод от биогенных элементов фитопланктоном биопрудов / *Экология и промышленность России*. – 2008. – № 1. – С. 26 – 28.

198. Калайда М. ІІ. Доочистка производственных сточных вод с помощью высших водных растений / М. ІІ Калайда, С. Д. Борисова // *Экология и промышленность России*. – 2010. – № 3. – С. 33 – 35.

199. Zeng X. NaCS–PDMDAAC immobilized autotrophic cultivation of *Chlorella* sp. for wastewater nitrogen and phosphate removal [NaCS–PDMDAAC іммобілізоване автотрофне вирощування *Chlorella* sp. для видалення азоту та

фосфатів зі стоків] / X. Zeng, M. K. Danquah, C. Zheng, R. Potumarthi, X. D. Chen, Y. Lu // Chemical engineering journal. – 2012. – V. 187. – P. 185 – 192.

200. Ashok V. Nutrient removal using algal-bacterial mixed culture [Видалення поживних речовин з використанням водоростево-бактеріальної змішаної культури] / V. Ashok, A. Shriwastav, P. Bose // Applied biochemistry and biotechnology. – 2014. – V. 174, № 8 – P. 2827 – 2838.

201. Іванченко А. В. Очистка стічних вод від неорганічних фосфатів сорбентами / А. В. Іванченко, О. Р. Очеретнюк, М. Д. Волошин // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 180 – 182.

202. Zhang Q. Selective removal of phosphate in waters using a novel of cation adsorbent: Zirconium phosphate (ZrP) behavior and mechanism [Селективне видалення фосфатів з води при використанні нового катіонного адсорбента: поведінка та механізм цирконієвого фосфату (ZrP)] / Q. Zhang, Q. Du, T. Jiao, B. Pan, Z. Zhang, Q. Sun, F. Gao // Chemical engineering journal. – 2013. – V. 221. – P. 315 – 321.

203. Kalaitzidou K. Pilot-scale phosphate recovery from secondary wastewater effluents [Експериментальне видалення фосфору з вторинних стічних вод] / K. Kalaitzidou, M. Mitrakas, C. Raptopoulou, A. Tolkou, P. A. Palasantza, A. Zouboulis // Environmental Processes. – 2016. – V. 3, № 1 – P. 5 – 22.

204. Blaney L. M. Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater [Гібридний аніонообмінник для видалення слідів фосфатів з води та стічних вод] / L. M. Blaney, S. Cinar, A. K. SenGupta // Water research. – 2007. – V. 41, № 7 – P. 1603 – 1613.

205. Masindi V. Adsorption of phosphate from municipal effluents using cryptocrystalline magnesite: complementing laboratory results with geochemical modelling [Адсорбція фосфатів із муніципальних стоків з використанням криптокристалічного магнезиту: доповнення результатів лабораторних досліджень з використанням геохімічного моделювання] / V. Masindi,

W. M. Gitari, K. G. Pindihama // Desalination and Water Treatment. – 2016. – V. 57, № 44 – P. 20957 – 20969.

206. Зыкова О. П. Сорбция фосфат-и арсенат-ионов из растворов сорбентами системы $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ / О. П. Зыкова, Т. А. Ходаковская, Э. Я. Маркив, В. С. Александрова, С. А. Кириллов // Журнал прикладной химии. – 2007. – № 80(11). – С. 1811 – 1814.

207. Лесничая Т. В. Смешанные гидроксиды алюминия, лантана и церия для извлечения фосфатов / Т. В. Лесничая, О. П. Зыкова, Т. А. Ходаковская, Н. М. Вислогузова, В. С. Александрова, Т. Е. Териковская, С. А. Кириллов // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 2. – С. 166 – 169.

208. Ooi K. Comparative study on phosphate adsorption by inorganic and organic adsorbents from a diluted solution [Порівняльне вивчення адсорбції фосфатів неорганічними та органічними адсорбентами з розведеного розчину] / K. Ooi, A. Sonoda, Y. Makita, M. Torimura // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2017. – V. 5, № 4 – P. 3181 – 3189.

209. Song X. Phosphate removal from aqueous solutions by adsorption using ferric sludge [Видалення фосфатів з водних розчинів шляхом адсорбції на шлам, що містить трьохвалентне залізо] / X. Song, Y. Pan, Q. Wu, Z. Cheng, W. Ma // Desalination. – 2011. – V. 280, № 1-3 – P. 384 – 390.

210. Zhang G. Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent [Видалення фосфатів з води на сорбенті з подвійного оксиду Fe–Mn] / Zhang G., Liu, H., Liu, R., & Qu, J. // Journal of colloid and interface science. – 2009. – V. 335, № 2 – P. 168 – 174.

211. Su Y. Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles [Адсорбція фосфатів аморфними наночастинками оксиду цирконію] / Y. Su, H. Cui, Q. Li, S. Gao, J. K. Shang // Water research. – 2013. – V. 47, № 14 – P. 5018 – 5026.

212. Lu S. G. Mechanisms of phosphate removal from aqueous solution by blast furnace slag and steel furnace slag [Механізми вилучення фосфатів з водно-

го розчину доменним та сталевим шлаком] / S. G. Lu, S. Q. Bai, H. D. Shan // Journal of Zhejiang University-Science A. – 2008. – V. 9, № 1 – P. 125 – 132.

213. Xiong J. Phosphate removal from solution using steel slag through magnetic separation [Видалення фосфатів з розчину разом зі сталевим шлаком при використанні магнітної сепарації] / J. Xiong, Z. He, Q. Mahmood, D. Liu, X. Yang, E. Islam // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – V. 152, № 1 – P. 211 – 215.

214. Barca C. Phosphate removal from synthetic and real wastewater using steel slags produced in Europe [Видалення фосфатів із модельних та реальних стічних вод з використанням сталевих шлаків, вироблених у Європі] / C. Barca, C. Gérente, D. Meyer, F. Chazarenc, Y. Andrès // Water research. – 2012. – V. 46, № 7 – P. 2376 – 2384.

215. Han C. Effects of pH on phosphorus removal capacities of basic oxygen furnace slag [Вплив pH на можливість видалення фосфору шлаком кисневої печі] / C. Han, Z. Wang, W. Yang, Q. Wu, H. Yang, X. Xue // Ecological engineering. – 2016. – V. 89 – P. 1 – 6.

216. Liu Y. Removal of high-concentration phosphate by calcite: effect of sulfate and pH [Очищення висококонцентрованих по фосфатах розчинів кальцитом: вплив сульфатів та pH] / Y Liu, X Sheng, Y Dong, Y Ma // Desalination. – 2012. – V. 289 – P. 66 – 71.

217. Boeykens S. P. Eutrophication decrease: phosphate adsorption processes in presence of nitrates [Зниження евтрофікації: процеси адсорбції фосфатів у присутності нітратів] / SP Boeykens, MN Piol, LS Legal, AB Saralegui, C. Vázquez // Journal of Environmental Management. – 2017. – V. 203, № 3. – P. 888 – 895.

218. Al-Zboon K. K. Phosphate removal by activated carbon–silica nanoparticles composite, kaolin, and olive cake [Видалення фосфату композиціями з наночастинок активованого вугілля і кварцу, каоліну та оливкового жмиху] / K. K. Al-Zboon // Environment, Development and Sustainability. – 2017. – V. 19, № 1. – P. 1 – 18.

219. Li X. Experimental study on removing P from bovine urine wastewater by mordenite with static adsorption [Експериментальне дослідження по видаленню Р з коров'ячої сечі морденітом в статичних умовах] / X. Li, P. Ning, G. Qu, Y. Lin // *Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition)*. – 2013. – V. 35, № 2. – P. 177 – 182.
220. Huang W. Phosphate removal from wastewater using red mud [Видалення фосфатів з стічних вод з використанням червоної грязі] / W. Huang, S. Wang, Z. Zhu, L. Li, X. Yao, V. Rudolph, F. Haghseresht // *Journal of hazardous materials*. – 2008. – V. 158, № 1. – P. 35 – 42.
221. Jaouadi S. Phosphates removal from aqueous solutions by powdered marble wastes under static conditions [Видалення фосфатів з водних розчинів порошковими мармуровими відходами в статичних умовах] / S. Jaouadi, A. Mlayah, S. Jellali // *Desalination and Water Treatment*. – 2014. – V. 52, № 7-9. – P. 1716 – 1724.
222. Jaouadi S. Powdered marble wastes reuse as a low-cost material for phosphorus removal from aqueous solutions under dynamic conditions [Повторне використання порошкоподібних мармурових відходів в якості недорогого матеріалу для видалення фосфору з водних розчинів в динамічних умовах] / S. Jaouadi, M. A. Wahab, M. Anane, L. Bousselmi, S. Jellali // *Desalination and Water Treatment*. – 2014. – V. 52, № 7-9. – P. 1705 – 1715.
223. Delaney P. Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal [Розробка хімічно модифікованих оксидів пористих металів для видалення фосфатів] / P. Delaney, C. McManamon, J. P. Hanrahan, J. D. Holmes, M. P. Copley, M. A. Morris // *Journal of hazardous materials*. – 2011. – V. 185, № 1. – P. 382 – 391.
224. Sabadash V. Mechanism of phosphates sorption by zeolites depending on degree of their substitution for potassium ions [Механізм сорбції фосфатів цеолітами у залежності від ступеня їх заміщення іонами калію] / V. Sabadash, J. Gumnitsky, A. Hyvlyud // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2016. – V. 10, № 2. – P. 235 – 240.

225. Guan Q. Phosphate removal in marine electrolytes by zeolite synthesized from coal fly ash [Видалення фосфатів у морських електролітах цеолітом, синтезованим з вугільного золи] / Q. Guan, X. Hu, D. Wu, X. Shang, C. Ye, H. Kong // *Fuel*. – 2009. – V. 88, № 9. – P. 1643 – 1649.

226. Lin H. Effect of modification and regulation on physicochemical properties of clinoptilolite, as well as nitrogen and phosphates removal performance [Вплив модифікації та регулювання на фізико-хімічні властивості кліноптилоліту, а також на ефективність видалення азоту та фосфатів] / H. Lin, Q. Zheng, Y. Dong, X. Jin., X. Zhang, Q. Liu // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – V. 93, № 5. – P. 825 – 831.

227. Zamparas M. Removal of phosphate from natural waters using innovative modified bentonites [Видалення фосфату з природних вод при використанні інноваційних модифікованих бентонітів] / M. Zamparas, A. Gianni, P. Stathi, Y. Deligiannakis, I. Zacharias // *Applied Clay Science*. – 2012. – V. 62. – P. 101 – 106.

228. Ping N. Phosphate removal from wastewater by model-La (III) zeolite adsorbents [Видалення фосфатів із стічних вод на модель-La (III) цеолітних сорбентах] / N. Ping, B. Hans-Jörg, L. I. Bing, L. U. Xiwu, Y. ZHANG // *Journal of environmental sciences*. – 2008. – V. 20, № 6. – P. 670 – 674.

229. Zach-Maor A. Synthesis, performance, and modeling of immobilized nano-sized magnetite layer for phosphate removal [Синтез, продуктивність і моделювання іммобілізованого нанорозмірного шару магнетиту для видалення фосфатів] / A. Zach-Maor, R. Semiat, H. Shemer // *Journal of colloid and interface science*. – 2011. – V. 357, № 2. – P. 440 – 446.

230. Yao Y. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings [Видалення фосфату з водного розчину біочіпом, отриманим з анаеробно перетравлених хвостів цукрових буряків] / Y. Yao, B. Gao, M. Inyang, A. R. Zimmerman, X. Cao, P. Pullammanappallil, L. Yang // *Journal of hazardous materials*. – 2011. – V. 190, № 1. – P. 501 – 507.

231. Ю.В. Новиков Методы исследования качества воды / Ю.В. Новиков, К.О. Ласточкина, З.Н. Болдина : Под.ред А.П. Шицковой – М.: - Медицина, 1990. – 339с.
232. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
233. MultiLab User Guide [Электронный ресурс] // Fourier Systems Ltd. – 2009. – Режим доступа до ресурсу: http://www.mokslotechnologijos.lt/images/Userfiles/MultiLab_vartotojo_gidas_EN.pdf.
234. Векірчик К.М. Практикум з мікробіології: Навч. посібник. – К.: Либідь, 2001. – 143 с.
235. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна – К.: Либідь, 1996. – 201 с.
236. Гомеля М. Д. Оцінка ефективності аніонітів в маловідходних процесах очищення води від нітратів / М. Д. Гомеля, О. В. Голтвяницька, Т. О. Шаблій // Вісн. Нац. техн. ун-ту «ХПІ». – 2012. – № 1. – С. 84 – 90.
237. ГОСТ 18309-2014 Вода. Методы определения фосфоросодержащих веществ. – Постановлением Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации(МГС) России от 20 октября 2014 г. № 71-П. – 24 с.
238. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з курсу «Інженерна екологія» [Електронний ресурс] // Донецьк, ДонНТУ. – 2008. – Режим доступу до ресурсу: <http://ea.dgtu.donetsk.ua:8080/bitstream/123456789/16121/1/%D0%9C%D0%A3%D1%96%D0%BD%D0%B6.%20%D0%B5%D0%BA.pdf>.
239. Брановицкая С.В. Вычислительная математика в химии и химической технологии / Брановицкая С.В., Медведев Р.Б., Фиалков Ю.А. – Київ: Вища школа, 1986. – 216 с.
240. Хенце М. Очистка сточных вод. Биологические и химические процессы [пер. с англ. Т. П. Мосоловой] / [Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э.]. – М.: Мир, 2004. – 480 с.

241. Ставицький Е. А. Стратегія використання ресурсів питних природних вод для водопостачання: в 2-ох томах / Ставицький Е. А., Рудько Г. І., Яковлев Є. О. – Чернівці: Букрек, 2011. – Том. 2. – С. 323 – 368.

242. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Наталя Сергіївна Жмур – М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.

243. Безкровна М. В. Очищення стічних вод від мінерального азоту в проточних біореакторах: автореф. дис. на здобуття наук. ступ. канд. техн. наук: спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / М. В. Безкровна. – Донецьк, 2009. – 22 с.

244. Асатурян, В. И. Теория планирования эксперимента: Учеб.пособие для вузов / В. И. Асатурян . – Москва : Радио и связь, 1983. – 248 с.

245. Ivanova E. Adsorption of ammonium ions onto natural zeolite [Адсорбція іонів амонію на природному цеоліті]/ E. Ivanova, M. Karsheva, B. Koumanova // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. – 2010. – Vol. 45, № 3. – P. 295 – 302.

246. Malekian R. Ion-exchange process for ammonium removal and release using natural Iranian zeolite [Іонообмінний процес для видалення та вивільнення амонію з використанням природного іранського цеоліту] / R. Malekian, J. Abedi-Koupai, S. S. Eslamian, S. F. Mousavi, K. C. Abbaspour, M. Afyuni //Applied Clay Science. – 2011. – V. 51, № 3. – P. 323 – 329.

247. Cyrus Johnsely S. Sorption and desorption of ammonium by zeolite: batch and column studies [Сорбція та десорбція амонію цеолітом: дозування та дослідження в колонках] / S. Cyrus Johnsely, G. B. Reddy // Journal of Environmental Science and Health. Part A. – 2011. – V. 46, № 4. – P. 408 – 414.

248. Khosravi A. Optimization of ammonium removal from waste water by natural zeolite using central composite design approach [Оптимізація видалення амонію зі стічних вод природним цеолітом з використанням централізованого композитного проектування] / A. Khosravi, M. Esmhosseini, J. Jalili,

249. S. Khezri //Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic

Chemistry. – 2012. – V. 74, № 1-4. – P. 383 – 390.

250. Liu H. Screening of novel low-cost adsorbents from agricultural residues to remove ammonia nitrogen from aqueous solution [Відбір нових недорогих адсорбентів з сільськогосподарських залишків для видалення аміачного азоту з водного розчину] / H. Liu, Y. Dong, Y. Liu, H. Wang // Journal of hazardous materials. – 2010. – V. 178, № 1. – P. 1132 – 1136.

251. Dils R. Phosphorus in the environment – why should recovery be a policy issue? / R. Dils, S. Leaf, R. Robinson, N. Sweet [Електронний ресурс] // Environment Agency. CEER. – 2001. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.nhm.ac.uk/researchcuratoin/projects/phosphate-recovery/Norwijkerhout/Sweet0204.doc>

252. Öztürk N. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials / Neşe Öztürk, Ennil T. Bektaş // J. Hazardous Mater. – 2004. – № 1 – 2 (112). – P. 155 – 162.

253. Menkouchi Sahli M. A. Technical optimization of nitrate removal from ground water by electrodialysis using a pilot plant / Sahli M. A. Menkouchi, M. Tahaikt, I. Achary, M. Taky, F. Alhanouni, M. Hafsi, M. Elmghari, A. Ellmidaouia // Desalination. – 2004. – № 10. – P. 359.

254. Polatides C. Electrochemical removal of nitrate ion from aqueous solution by pulsing potential electrolysis / C. Polatides, M. Dortsiou, G. Kyriacou // Electrochim. Acta. – 2005. – № 25-26 (50). – P. 5237 – 5241.

255. Медянцева Д. Г. Электродиализ нитратных растворов / Д. Г. Медянцева, С. В. Шинкина // Изв. Вузов Сев. Кав. регион. Естеств. Н. – 2008. – Спец. вып. – С. 94 – 97.

256. Иевлева О. С. Влияние низкомолекулярных аминов на извлечение нитратов методом нанофильтрации / О. С. Иевлева, В. П. Бадеха, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2010. – № 4 (32). – С. 438 – 447.

257. Можливості зворотного осмосу низького тиску в очищенні природних вод від мінерального азоту / В. В. Гончарук, М. М. Балакіна,

В. О. Осипенко, Д. Д. Кучерук, В. З. Швиденко // Доповідь Національної академії наук України. – 2010. – № 3. – С. 194 – 199.

258. Гомеля М. Д. Вилучення нітратів із очищених комунально-побутових стічних вод / М. Д. Гомеля, О. П. Чеверда, Т. О. Шаблій // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 2 (56). – С. 33 – 36.

259. Гомеля М. Д. Оцінка ефективності аніонітів в маловідходних процесах очищення води від нітратів / М. Д. Гомеля, О. В. Голтвяницька, Т. О. Шаблій // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2012. – № 1. – С. 84 – 90.

260. Грабітченко В. М. Розділення сульфатів і нітратів під час іонообмінного знесолення води / В. М. Грабітченко, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // Вісник Національного технічного університету «КПІ». – 2014. – № 2 (13). – С. 72 – 75.

261. Гомеля Н. Д. Ионообменная очистка воды от нитратов в присутствии хлоридов и сульфатов / Н. Д. Гомеля, В. Н. Грабитченко, Г. Г. Трохименко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2016. – № 1. – С. 57 – 65.

262. Cornel, P. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs / P. Cornel, C. Schaum // Water Science and Technology. – 2009. – 59 (6). – P. 1069 – 1076.

263. Радовенчик В. М. Видалення іонів амонію із стічних вод хімічним методом / В. М. Радовенчик, О. В. Глушко, Д. В. Коломіцев // Экология и ресурсосбережение. – 2004. – №5. – С. 55 – 58.

264. Трус И. Н. Разделение хлоридов и сульфатов при ионообменном обезсолевании воды / И. Н. Трус, Н. Д. Гомеля, Т. А. Шаблій // Металургическая и горнорудная промышленность. – 2014. – №5. – С. 119 – 122.

ДОДАТОК А

Результати математичної обробки експериментальних даних

Таблиця А.1 – Результати математичної обробки даних методом варіаційної статистики

Номер табл. (рис.)	Величина, що досліджується	Одиниці вимірювання	ΔX	$E_x, \%$
1	2	3	4	5
Рис. 3.1	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,016	1,081
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,037	1,077
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,052	0,905
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,079	0,913
Рис. 3.2	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,082	1,217
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,013	1,109
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,043	0,989
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,031	1,393
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,025	0,941
Рис. 3.3	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,061	0,809
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,100	1,049
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,109	1,857
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,004	0,741
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,046	1,061
Рис. 3.4	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,032	2,553
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,004	1,881
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,101	3,017
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,026	1,757
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,077	2,689
Рис. 3.5	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,002	0,937
Рис. 3.6	$[\text{NH}_4^+]$	г/дм ³	0,009	3,217
	$[\text{NH}_4^+]$	г/дм ³	0,017	2,817
	$[\text{NH}_4^+]$	г/дм ³	0,092	1,805
Рис. 3.7	$[\text{NH}_4^+]$	мг-екв/дм ³	1,004	2,497
	$[\text{Ca}^{2+}]$	мг-екв/дм ³	0,085	1,453
	$[\text{NH}_4^+]$	мг-екв/дм ³	2,029	3,389
	$[\text{Ca}^{2+}]$	мг-екв/дм ³	0,093	1,585
	$[\text{NH}_4^+]$	мг-екв/дм ³	2,076	4,437
	$[\text{Ca}^{2+}]$	мг-екв/дм ³	0,152	2,325
	$[\text{NH}_4^+]$	мг-екв/дм ³	1,104	2,893
	$[\text{Ca}^{2+}]$	мг-екв/дм ³	0,213	1,809
Рис. 3.8	$[\text{NH}_4^+]$	мг-екв/дм ³	0,128	3,265
	$[\text{NH}_4^+]$	мг-екв/дм ³	0,091	1,697
	$[\text{NH}_4^+]$	мг-екв/дм ³	0,07	2,377
Рис. 3.9	$[\text{NH}_4^+]$	мг-екв/дм ³	0,121	1,897
	$[\text{NH}_4^+]$	мг-екв/дм ³	0,161	1,352
	$[\text{NH}_4^+]$	мг-екв/дм ³	0,017	0,947
Рис. 3.12	а	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,052
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,206
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,131
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,182
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,137
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,087
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,079
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,853
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,449
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,909
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,257
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,053

Продовження таблиці А1

1		2	3	4	5
Рис. 3.12	б	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,099	2,477
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,064	2,109
Рис. 3.13		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,224	0,653
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,022	0,973
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,050	2,137
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,194	0,745
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,056	2,641
Рис. 3.14		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,009	0,373
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,227	2,061
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,044	1,264
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,707	4,501
Рис. 3.15		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,065	0,756
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,005	2,193
		$[\text{NH}_4^+]$	г/дм ³	0,009	1,177
Рис. 3.18		$[\text{NH}_4^+]$	г/дм ³	0,033	1,497
		$[\text{NH}_4^+]$	г/дм ³	0,063	2,661
Рис. 3.19		$[\text{NH}_4^+]$	г/дм ³	0,203	1,269
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,073	3,165
Табл. 3.5	I	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,023	0,897
	II	$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	0,243	2,585
Рис. 3.21		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,053	1,788
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,723	3,025
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,083	1,280
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,023	2,717
		$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	0,766	0,972
		$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	0,964	1,132
		$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	1,792	1,713
Рис. 3.23		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,236	1,018
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,098	1,966
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,051	0,831
		$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	1,269	1,676
		$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	0,886	1,277
		$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	1,749	2,895
Табл. 3.7	I	$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	0,08	0,917
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,064	1,309
		$[\text{Cl}_2]$	мг/дм ³	0,019	2,029
	II	$[\text{SO}_4^{2-}]$	мг/дм ³	0,002	0,929
		$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	2,173	3,484
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,413	2,25
		$[\text{Cl}_2]$	мг/дм ³	0,017	1,488
	III	$[\text{SO}_4^{2-}]$	мг/дм ³	0,141	0,893
		$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	0,038	1,333
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,553	0,926
		$[\text{Cl}_2]$	мг/дм ³	0,073	1,277
	IV	$[\text{SO}_4^{2-}]$	мг/дм ³	0,901	2,512
		$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	0,068	0,875
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,241	2,741
		$[\text{Cl}_2]$	мг/дм ³	2,053	3,461
Рис. 3.25		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,083	1,376
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,067	1,964
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,022	3,044
		$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,005	1,394

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Рис. 3.25	pH	од.	0,176	1,125
	pH	од.	0,416	1,375
	pH	од.	0,020	1,232
	pH	од.	0,144	1,340
Рис. 3.27	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,041	2,276
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,556	1,389
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,076	1,916
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	2,104	3,768
	pH	од.	0,071	1,313
	pH	од.	0,244	1,112
	pH	од.	0,056	1,165
	pH	од.	0,311	1,282
Рис. 3.29	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,060	1,523
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,052	0,873
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,030	1,353
	pH	од.	0,021	0,619
	pH	од.	0,707	2,323
	pH	од.	0,226	1,500
Рис. 3.31	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,029	0,992
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,091	0,595
	pH	од.	0,039	0,889
	pH	од.	0,297	0,617
Рис. 3.33	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,057	0,851
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,071	1,675
	pH	од.	0,054	0,583
	pH	од.	0,141	1,827
Рис. 3.35	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,847	2,307
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,058	3,297
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,060	0,667
	pH	од.	0,048	1,380
	pH	од.	0,014	1,689
	pH	од.	0,002	0,689
Табл. 3.9	$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	2,130	4,335
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,310	1,091
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,013	2,505
	$[\text{NO}_3^-]$	мг/дм ³	0,106	3,624
Рис. 3.37	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,029	0,424
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,415	1,684
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,055	1,322
	pH	од.	0,076	1,567
	pH	од.	0,051	1,591
	pH	од.	0,181	1,984
Рис. 3.39	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,040	2,293
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	2,057	3,991
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,429	1,262
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,805	2,461
	pH	од.	0,233	2,181
	pH	од.	0,357	1,241
	pH	од.	0,047	2,441
	pH	од.	0,149	1,766

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Рис. 3.41	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	1,041	3,596
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,117	0,845
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,058	1,253
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,062	0,709
	pH	од.	0,204	2,353
	pH	од.	0,129	1,229
	pH	од.	0,645	1,725
	pH	од.	0,029	2,122
Рис. 3.44	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,121	0,593
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,313	1,388
	$[\text{NH}_4^+]$	мг/дм ³	0,035	0,913
	pH	од.	0,125	1,409
	pH	од.	0,374	1,271
	pH	од.	0,193	0,885
Рис. 4.1	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	1,485	4,181
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	1,257	2,575
Рис. 4.2	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,906	2,490
	$[\text{SO}_4^{2-}]$	мг-екв/дм ³	0,066	0,986
Рис. 4.3	$[\text{SO}_4^{2-}]$	мг-екв/дм ³	0,146	0,906
	$[\text{SO}_4^{2-}]$	мг-екв/дм ³	0,223	0,826
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	1,029	2,754
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	1,093	2,019
Рис. 4.4	$[\text{SO}_4^{2-}]$	мг-екв/дм ³	0,026	3,938
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,873	1,352
	pH	од.	0,836	2,005
Рис. 4.5	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,939	1,134
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	1,003	3,765
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	1,081	1,966
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,803	2,760
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	1,018	4,155
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,076	0,949
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,796	2,221
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,422	1,461
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	1,078	3,854
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,946	2,034
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,121	1,416
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	1,303	3,690
Рис. 4.6	$[\text{NO}_3^-]$	мг/дм ³	0,161	2,834
	$[\text{NO}_3^-]$	мг/дм ³	0,645	1,554
	$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	0,027	1,778
	$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	0,219	1,009
Рис. 4.7	$[\text{NO}_3^-]$	мг/дм ³	0,475	1,991
	$[\text{Cl}^-]$	мг/дм ³	0,723	1,438
Рис. 4.8	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,103	2,936
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,307	1,026
Рис. 4.9	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,091	2,007
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,243	0,685
Рис. 4.10	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,925	3,019
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,133	0,574
Рис. 4.11	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,217	1,919
	$[\text{NO}_3^-]$	мг-екв/дм ³	0,067	0,999

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Рис. 4.12	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	1,299	1,405
	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,067	2,548
	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,251	0,679
	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,635	1,129
Рис. 4.13	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,079	0,840
	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,259	1,964
	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,157	1,033
	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,395	0,718
	[SO ₄ ²⁻]	мг-екв/дм ³	0,979	3,414
	[SO ₄ ²⁻]	мг-екв/дм ³	0,523	0,420
Рис. 4.15	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,090	1,978
	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,056	1,122
	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	1,173	2,214
Рис. 4.16	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,263	1,600
	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	2,037	3,265
	[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,112	1,141
Рис. 4.17	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,033	2,233
	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,088	0,762
	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,003	1,227
	pH	од.	0,338	0,698
	pH	од.	0,685	1,373
Рис. 4.18	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,130	0,993
	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,017	2,023
	pH	од.	0,054	0,710
Рис. 4.19	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,073	1,384
	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,015	0,475
	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,021	0,705
	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,023	0,399
	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,201	1,324
	[Cl ⁻]	мг/дм ³	0,047	0,691
	pH	од.	0,235	0,970
	pH	од.	0,311	1,256
Рис. 4.20	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,044	1,334
	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,114	0,781
	pH	од.	0,013	0,514
Рис. 4.22	Л	мг-екв/дм ³	0,045	1,355
	Л	мг-екв/дм ³	0,027	0,715
	Л	мг-екв/дм ³	0,070	0,498
	Л	мг-екв/дм ³	0,176	2,352
Рис. 4.23	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,093	0,793
	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,045	1,133
	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,048	0,638
	[NO ₃ ⁻]	мг/дм ³	0,006	2,134
	[NO ₃ ⁻]	мг/дм ³	0,097	1,111
	[NO ₃ ⁻]	мг/дм ³	0,472	1,563
Рис. 4.24	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,024	2,834
	[NO ₃ ⁻]	мг/дм ³	0,091	0,532
	[SO ₄ ²⁻]	мг/дм ³	0,231	1,256
Рис. 4.25	[PO ₄ ³⁻]	мг-екв/дм ³	0,029	0,824
	[PO ₄ ³⁻]	мг-екв/дм ³	0,094	2,185
	[PO ₄ ³⁻]	мг-екв/дм ³	0,057	1,149

1		2	3	4	5
Рис. 4.26		[NO ₃ ⁻]	мг-екв/дм ³	0,144	0,798
		[SO ₄ ²⁻]	мг-екв/дм ³	0,356	3,798
Табл. 4.2	I	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,195	1,457
		[Mg ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,015	1,682
		pH	од.	0,119	0,826
		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,259	1,918
	II	[Mg ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,394	1,304
		pH	од.	0,056	1,969
Табл. 4.3	I	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,167	0,845
		[Mg ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,050	1,936
		pH	од.	0,133	1,466
		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,068	0,837
	II	[Mg ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,073	2,342
		pH	од.	0,009	1,838
Табл. 4.4	I	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,146	0,815
		[Mg ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,709	1,267
		pH	од.	0,037	2,538
		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,137	1,236
	II	[Mg ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,346	0,960
		pH	од.	0,043	0,528
Табл. 4.5	I	[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,141	1,889
		[Mg ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,086	0,853
		pH	од.	0,215	0,502
		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,534	3,502
	II	[Mg ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,285	0,171
		pH	од.	0,041	1,512
		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,329	0,743
	III	[Mg ²⁺]	мг-екв/дм ³	0,713	1,724
		pH	од.	0,085	1,172
Рис. 4.27		[PO ₄ ³⁻]	г/дм ³	0,155	2,669
		[PO ₄ ³⁻]	г/дм ³	0,461	0,760
		[PO ₄ ³⁻]	г/дм ³	0,137	1,741
Рис. 4.28		[PO ₄ ³⁻]	г/дм ³	0,365	0,419
Табл. 4.7		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,188	2,752
		[Al ³⁺]	мг/дм ³	0,200	2,307
		pH	од.	0,026	1,652
Табл. 4.8		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,401	0,733
		[Fe ³⁺]	мг/дм ³	1,948	1,139
		pH	од.	0,101	2,282
Рис. 4.30		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,377	0,212
		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,953	0,863
		[Fe ³⁺]	мг/дм ³	0,119	3,474
		pH	од.	0,389	1,698
		pH	од.	0,236	0,767
Рис. 4.31		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,593	0,451
		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	1,469	1,148
		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,785	0,854
		[PO ₄ ³⁻]	мг/дм ³	0,080	1,908
		[Fe ³⁺]	мг/дм ³	0,649	2,968
		[Fe ³⁺]	мг/дм ³	1,407	2,168

Продовження таблиці А1

1	2	3	4	5
Рис. 4.32	pH	од.	2,141	1,493
	pH	од.	0,305	1,323
	pH	од.	0,909	0,989
	pH	од.	0,270	2,188
	pH	од.	0,720	0,572
	pH	од.	0,370	0,980
Рис. 4.33	$[\text{PO}_4^{3-}]$	мг/дм ³	0,394	1,436
	$[\text{PO}_4^{3-}]$	мг/дм ³	0,550	2,080
	$[\text{Fe}^{3+}]$	мг/дм ³	0,791	3,956

ДОДАТОК Б

Математична обробка графічних матеріалів

Таблиця Б.1 – Результати математичної обробки експериментальних даних

Рисунок		Крива	Рівняння	R ²
I		II	III	IV
3.1	1	$-2,8125x^4 + 41,042x^3 - 197,19x^2 + 333,96x + 462,5$		1,000
	2	$-8,4792x^4 + 101,04x^3 - 408,02x^2 + 626,46x + 326,5$		1,000
	3	$-3,8958x^4 + 50,042x^3 - 219,6x^2 + 363,46x + 447,5$		1,000
	4	$-3,8958x^4 + 45,375x^3 - 180,1x^2 + 274,63x + 501,5$		1,000
3.2	1	$0,0023x^5 - 0,0808x^4 + 0,9936x^3 - 5,209x^2 + 9,6828x + 14,999$		0,998
	2	$0,0302x^6 - 0,6325x^5 + 5,0897x^4 - 20,029x^3 + 40,76x^2 - 43,718x + 33,5$		1,000
	3	$0,0152x^5 - 0,2726x^4 + 1,587x^3 - 3,17x^2 - 0,1198x + 16,944$		0,996
	4	$-0,0499x^5 + 1,119x^4 - 9,073x^3 + 32,041x^2 - 49,392x + 40,433$		0,979
	5	$-0,069x^5 + 1,4374x^4 - 10,929x^3 + 36,923x^2 - 56,404x + 44,11$		0,982
3.3	1	$0,0037x^3 - 0,155x^2 + 0,5468x + 26,597$		0,954
	2	$-0,0144x^6 + 0,4012x^5 - 4,3212x^4 + 22,55x^3 - 57,871x^2 + 61,653x + 1,0912$		0,999
	3	$0,0245x^5 - 0,5003x^4 + 3,5477x^3 - 9,9367x^2 + 5,7282x + 22,925$		0,998
	4	$0,0004x^2 - 0,1915x + 23,5$		1,000
	5	$0,0006x^2 - 0,2276x + 23,5$		1,000
3.4	1	$-0,0322x^3 + 0,8095x^2 - 8,5622x + 49,602$		0,991
	2	$5e^{-6}x^3 + 0,0028x^2 - 0,507x + 35,19$		0,938
	3	$-3e^{-6}x^3 + 0,0011x^2 - 0,1915x + 43,885$		0,994
	4	$-0,0244x^3 + 0,7935x^2 - 9,502x + 46,395$		0,993
	5	$0,0971x^2 - 3,7796x + 36,202$		0,891
3.5	1	$-1E-06x^6 + 0,0002x^5 - 0,009x^4 + 0,2094x^3 - 2,1163x^2 + 8,6031x - 9,6586$		0,992
3.6	1	$1E-07x^6 - 8E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0022x^3 + 0,0102x^2 - 0,0172x + 0,0071$		0,983
	2	$1E-05x^6 - 0,0005x^5 + 0,0074x^4 - 0,049x^3 + 0,1421x^2 - 0,1625x + 0,0561$		0,991
	3	$0,0002x^6 - 0,0061x^5 + 0,0765x^4 - 0,4428x^3 + 1,2587x^2 - 1,6513x + 0,7657$		0,999
3.7	1	$-0,0637x^3 + 1,7732x^2 - 8,4982x + 7,7634$		0,936
	2	$-0,0006x^5 + 0,024x^4 - 0,3143x^3 + 1,6271x^2 - 3,117x + 1,6321$		0,954
	3	$-0,3583x^3 + 5,1766x^2 - 15,506x + 10,99$		0,925
	4	$0,0535x^6 - 1,5311x^5 + 16,677x^4 - 86,915x^3 + 227,3x^2 - 280,03x + 124,51$		1,000
	5	$-0,0124x^3 + 0,1158x^2 + 5,2928x + 1,0965$		0,941
	6	$-0,0035x^4 + 0,1352x^3 - 1,4938x^2 + 5,6118x - 5,4646$		0,988
	7	$-0,0497x^4 + 1,3082x^3 - 11,679x^2 + 42,743x - 32,41$		0,964
	8	$0,0038x^5 - 0,1217x^4 + 1,4824x^3 - 8,3596x^2 + 21,66x - 14,645$		0,971
3.8	1	$-0,025x^6 + 1,3821x^5 - 29,934x^4 + 318,39x^3 - 1697,2x^2 + 4002,7x - 2539$		0,920
	2	$-0,4906x^6 + 17,794x^5 - 256,82x^4 + 1869,1x^3 - 7105x^2 + 12823x - 7337,8$		0,979
	3	$-0,0243x^6 + 1,3253x^5 - 28,168x^4 + 292,99x^3 - 1521,6x^2 + 3485,9x - 2142,3$		0,769
	4	$-0,0001x^6 + 0,0085x^5 - 0,2435x^4 + 3,5717x^3 - 28,282x^2 + 114,93x - 90,454$		0,999
	5	$-0,0015x^6 + 0,0523x^5 - 0,7693x^4 + 6,3256x^3 - 32,764x^2 + 108,14x - 80,92$		1,000
	6	$3E-05x^6 - 0,0019x^5 + 0,0336x^4 - 0,0883x^3 - 3,8273x^2 + 42,429x - 37,362$		0,996
3.9	1	$-1E-11x^6 + 2E-08x^5 - 1E-05x^4 + 0,0039x^3 - 0,5147x^2 + 24,724x + 131,75$		0,823
	2	$-1E-11x^6 + 2E-08x^5 - 1E-05x^4 + 0,0029x^3 - 0,3962x^2 + 19,696x + 99,302$		0,843
	3	$-1E-10x^6 + 1E-07x^5 - 7E-05x^4 + 0,0139x^3 - 1,4216x^2 + 55,51x + 42,185$		0,964
	4	$-2E-13x^6 + 3E-10x^5 - 2E-07x^4 + 8E-05x^3 - 0,0163x^2 + 1,778x - 0,4745$		1,000
	5	$-9E-14x^6 + 2E-10x^5 - 1E-07x^4 + 5E-05x^3 - 0,0118x^2 + 1,5019x - 0,124$		1,000
	6	$9E-13x^6 - 9E-10x^5 + 2E-07x^4 + 4E-06x^3 - 0,0125x^2 + 2,0142x - 0,7339$		0,999
3.12	a	1	$-0,0048x^4 + 0,0554x^3 - 0,1626x^2 + 0,052x + 3,5$	1,000
		2	$-0,0052x^4 + 0,0581x^3 - 0,1576x^2 + 0,0248x + 3$	1,000
		3	$-0,0429x^4 + 0,4905x^3 - 1,4714x^2 + 0,8238x + 7$	1,000
		4	$-0,024x^4 + 0,2943x^3 - 0,9645x^2 + 0,2943x + 7$	1,000
		5	$-0,0595x^4 + 0,6905x^3 - 2,1548x^2 + 1,5238x + 10$	1,000
		6	$0,0233x^3 - 0,1861x^2 - 0,0039x + 9,9482$	0,921

I		II	III	IV
3.12	6	1	$0,0806x^3 - 0,4962x^2 - 1,241x + 100,37$	0,847
		2	$-0,1667x^4 + 1,8333x^3 - 1,8333x^2 - 29,833x + 100$	1,000
3.13		1	$0,0004x^2 - 0,0813x + 4,563$	0,964
		2	$0,0007x^2 - 0,1539x + 9,262$	0,973
		3	$0,0009x^2 - 0,2224x + 18,98$	0,983
		4	$-0,0001x^2 - 0,0385x + 10,586$	0,985
		5	$-8E-05x^2 + 0,0163x + 0,0874$	0,964
		6	$-0,0001x^2 + 0,0308x + 0,1476$	0,973
		7	$-0,0002x^2 + 0,0445x + 0,2039$	0,983
		8	$3E-05x^2 + 0,0077x + 0,0428$	0,985
3.14		1	$0,0016x^2 - 0,3968x + 37,062$	0,955
		2	$0,0023x^2 - 0,5377x + 57,406$	0,975
		3	$0,0037x^2 - 0,7202x + 78,253$	0,992
		4	$0,0041x^2 - 0,8561x + 91,765$	0,903
		5	$-0,0003x^2 + 0,0794x + 0,5876$	0,955
		6	$-0,0005x^2 + 0,1075x + 0,5188$	0,975
		7	$6E-06x^3 - 0,0017x^2 + 0,1749x + 0,2577$	0,994
		8	$-0,0008x^2 + 0,1712x + 1,647$	0,903
3.15		1	$-8E-05x^3 + 0,0124x^2 - 1,0031x + 199,92$	1,000
		2	$0,0049x^2 - 1,1487x + 295,13$	0,971
		3	$-0,0003x^3 + 0,0596x^2 - 4,3073x + 493,33$	0,986
		4	$1E-05x^2 + 0,1179x + 0,261$	0,997
		5	$-0,001x^2 + 0,2297x + 0,9749$	0,971
		6	$5E-05x^3 - 0,0119x^2 + 0,8615x + 1,3344$	0,986
3.16		1	$1E-09x^4 - 6E-07x^3 + 5E-05x^2 + 0,0208x + 0,1043$	0,990
		2	$6E-07x^3 - 0,0004x^2 + 0,08x - 0,0306$	0,990
		3	$6E-07x^3 - 0,0004x^2 + 0,103x + 0,0506$	0,995
		4	$-2E-09x^4 + 2E-06x^3 - 0,0007x^2 + 0,153x + 0,1747$	0,999
3.17		1	$0,1222x^3 - 2,1095x^2 + 13,625x - 12,086$	0,991
		2	$0,3833x^3 - 5,3286x^2 + 25,402x - 19,6$	0,979
		3	$0,5611x^3 - 7,8833x^2 + 36,513x - 28$	0,972
		4	$0,5333x^3 - 7,7452x^2 + 38,15x - 29,686$	0,979
3.18		1	$-3E-06x^3 + 0,0007x^2 - 0,0505x + 3,4634$	0,883
		2	$-0,1458x^4 + 2,0676x^3 - 9,5514x^2 + 14,421x + 16,067$	0,980
		3	$-0,0583x^5 + 1x^4 - 6,2083x^3 + 16x^2 - 10,733x - 4E-08$	1,000
		4	$1,4646x^4 - 20,772x^3 + 96,045x^2 - 145,38x + 68,083$	0,981
3.19		1	$-0,0317x^2 + 3,199x + 29,71$	0,701
		2	$1E-05x^3 - 0,0016x^2 + 0,0722x + 0,0999$	0,966
		3	$-2,4117x^4 + 33,173x^3 - 168,84x^2 + 385,88x - 247,8$	1,000
		4	$0,4125x^4 - 5,125x^3 + 20,488x^2 - 23,975x + 8,2$	1,000
3.21		1	$9E-06x^4 - 0,001x^3 + 0,0311x^2 - 0,4817x + 10$	1,000
		2	$-2E-05x^4 + 0,0018x^3 - 0,0473x^2 + 0,1517x + 20$	1,000
		3	$0,0002x^4 - 0,0142x^3 + 0,3217x^2 - 2,9833x + 50$	1,000
		4	$-0,0003x^3 - 4E-15x^2 - 0,0667x + 60$	1,000
		5	$-0,0003x^3 - 0,0069x^2 - 0,1465x + 80,119$	0,999
		6	$-0,0003x^4 + 0,0263x^3 - 0,7106x^2 + 4,68x + 135$	1,000
3.22		1	$-4E-05x^4 + 0,0038x^3 - 0,12x^2 + 1,3758x + 5E-12$	1,000
		2	$1E-05x^4 - 0,0008x^3 + 0,0075x^2 + 0,3109x + 5E-12$	1,000
		3	$-0,0002x^4 + 0,021x^3 - 0,5828x^2 + 5,9563x + 2E-11$	1,000
		4	$-9E-09x^4 + 9E-07x^3 - 3E-05x^2 + 0,0005x + 0,116$	1,000
		5	$4E-19x^2 - 1E-17x + 0,1183$	5,261
		6	$5E-08x^4 - 4E-06x^3 + 8E-05x^2 - 0,0004x + 0,1207$	1,000
3.23		1	$1E-05x^5 - 0,0013x^4 + 0,047x^3 - 0,58x^2 - 0,9167x + 100$	1,000
		2	$5E-05x^4 - 0,0037x^3 + 0,0591x^2 - 1,339x + 99,565$	0,990
		3	$2E-06x^5 - 0,0003x^4 + 0,0223x^3 - 0,622x^2 + 3,3633x + 99,926$	0,995
		4	$0,0001x^4 - 0,0133x^3 + 0,5759x^2 - 13,745x + 190,46$	0,983
		5	$0,0002x^4 - 0,0218x^3 + 0,9483x^2 - 16,421x + 191,23$	0,994
		6	$3E-08x^5 + 7E-07x^4 + 1E-05x^3 - 0,0156x^2 - 1,4683x + 213,43$	0,974

I	II	III	IV
3.24	1	$-0,0001x^4 + 0,0152x^3 - 0,5648x^2 + 7,4164x + 0,0361$	0,999
	2	$5E-06x^5 - 0,0007x^4 + 0,0334x^3 - 0,6665x^2 + 5,3006x - 6E-10$	1,000
	3	$2E-08x^6 - 4E-06x^5 + 0,0004x^4 - 0,0189x^3 + 0,3517x^2 - 1,0435x + 0,0298$	0,994
	4	$6E-08x^4 - 5E-06x^3 + 0,0001x^2 - 0,0012x + 0,2882$	0,946
	5	$4E-07x^4 - 4E-05x^3 + 0,001x^2 - 0,0075x + 0,3367$	0,956
	6	$8E-10x^5 - 3E-08x^4 - 7E-06x^3 + 0,0004x^2 - 0,0019x + 0,3433$	0,983
3.25	1	$-3E-10x^6 + 1E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0,0012x^3 - 0,0326x^2 + 0,0816x + 10$	0,994
	2	$-2E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0138x^2 - 0,5485x + 19,98$	1,000
	3	$-2E-10x^6 + 2E-08x^5 + 4E-06x^4 - 0,0006x^3 + 0,0262x^2 - 0,7406x + 30$	1,000
	4	$2E-09x^6 - 7E-07x^5 + 8E-05x^4 - 0,0044x^3 + 0,0915x^2 - 1,0094x + 39,94$	0,993
	5	$7E-11x^6 - 3E-08x^5 + 5E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0148x^2 - 0,299x + 5,6597$	1,000
	6	$7E-11x^6 - 3E-08x^5 + 5E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0154x^2 - 0,3176x + 5,857$	0,999
	7	$-2E-10x^6 + 3E-08x^5 - 2E-07x^4 - 0,0002x^3 + 0,0153x^2 - 0,3762x + 5,97$	1,000
	8	$-9E-11x^6 + 2E-08x^5 - 1E-06x^4 - 4E-05x^3 + 0,0073x^2 - 0,2802x + 5,43$	1,000
3.26	1	$1E-10x^6 - 3E-08x^5 + 3E-06x^4 - 8E-05x^3 - 0,0071x^2 + 0,3682x - 0,012$	0,993
	2	$-4E-10x^6 + 2E-07x^5 - 3E-05x^4 + 0,002x^3 - 0,0793x^2 + 1,3162x + 0,018$	0,993
	3	$-9E-10x^6 + 3E-07x^5 - 4E-05x^4 + 0,0022x^3 - 0,0679x^2 + 0,941x - 3E-08$	1,000
	4	$6E-07x^4 - 0,0001x^3 + 0,0105x^2 - 0,2348x + 5,4839$	0,790
	5	0,1097	0,000
	6	0,1097	0,000
	7	$3E-10x^5 - 6E-08x^4 + 3E-06x^3 - 4E-05x^2 - 2E-05x + 0,1101$	0,789
	8	0,1097	0,000
3.27	1	$-5E-05x^3 + 0,0053x^2 - 0,3622x + 10$	1,000
	2	$1E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0,0015x^3 - 0,0399x^2 + 0,0917x + 20$	1,000
	3	$3E-10x^6 - 2E-07x^5 + 3E-05x^4 - 0,0017x^3 + 0,0512x^2 - 0,9218x + 30$	1,000
	4	$-1E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0,0017x^3 + 0,0413x^2 - 0,5174x + 39,891$	0,993
	5	$-0,0002x^3 + 0,0163x^2 - 0,4842x + 7,16$	1,000
	6	$-2E-06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0141x^2 + 0,0598x + 7,211$	0,984
	7	$-3E-08x^5 + 6E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0128x^2 - 0,2045x + 7,1542$	0,976
	8	$-6E-10x^6 + 2E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0,0008x^3 - 0,0167x^2 - 0,0546x + 7,29$	1,000
3.28	1	$0,0004x^3 - 0,031x^2 + 0,7735x + 1E-13$	1,000
	2	$-2E-08x^5 + 2E-06x^4 + 6E-05x^3 - 0,0139x^2 + 0,5148x + 6E-10$	1,000
	3	$-2E-09x^6 + 7E-07x^5 - 8E-05x^4 + 0,005x^3 - 0,1503x^2 + 1,9742x - 5E-08$	1,000
	4	$9E-08x^5 - 2E-05x^4 + 0,0016x^3 - 0,0547x^2 + 0,8402x + 0,0653$	0,955
	5	$-3E-06x^3 + 0,0002x^2 - 0,0022x + 0,1097$	1,000
	6	$1E-09x^5 - 2E-07x^4 + 2E-05x^3 - 0,0004x^2 + 0,0031x + 0,1097$	1,000
	7	$-7E-12x^6 + 2E-09x^5 - 2E-07x^4 + 1E-05x^3 - 0,0003x^2 + 0,0021x + 0,1097$	1,000
	8	$2E-10x^5 - 5E-08x^4 + 3E-06x^3 - 5E-05x^2 - 7E-05x + 0,1102$	0,924
3.29	1	$5E-05x^4 - 0,0064x^3 + 0,2448x^2 - 3,8778x + 50$	1,000
	2	$2E-09x^6 - 7E-07x^5 + 0,0001x^4 - 0,0081x^3 + 0,3023x^2 - 6,1454x + 89,926$	0,999
	3	$2E-10x^6 - 1E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0,0024x^3 + 0,1139x^2 - 3,4307x + 119,62$	0,997
	4	$1E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0108x^2 - 0,2803x + 5,43$	1,000
	5	$8E-11x^6 - 3E-08x^5 + 5E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0158x^2 - 0,3587x + 5,9235$	0,997
	6	$-1E-11x^6 + 5E-09x^5 - 1E-06x^4 + 8E-05x^3 - 0,0021x^2 - 0,0795x + 5,7649$	0,999
3.30	1	$-3E-05x^4 + 0,0042x^3 - 0,1861x^2 + 2,9176x - 2E-11$	1,000
	2	$-2E-09x^6 + 8E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0098x^3 - 0,3663x^2 + 5,7195x + 0,0904$	0,989
	3	$-4E-10x^6 + 2E-07x^5 - 4E-05x^4 + 0,0038x^3 - 0,1715x^2 + 3,2664x + 0,3283$	0,943
	4	$2E-07x^4 - 2E-05x^3 + 0,0007x^2 - 0,0051x + 0,2682$	1,000
	5	$-7E-12x^6 + 2E-09x^5 - 2E-07x^4 + 5E-06x^3 + 0,0002x^2 - 0,0038x + 0,2421$	0,988
	6	$-1E-12x^6 + 5E-10x^5 - 6E-08x^4 + 3E-06x^3 - 3E-06x^2 + 0,0004x + 0,3024$	0,988
3.31	1	$-4E-10x^6 + 2E-07x^5 - 3E-05x^4 + 0,0025x^3 - 0,0923x^2 + 0,9899x + 49,823$	0,997
	2	$-5E-09x^6 + 2E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,0137x^3 - 0,415x^2 + 3,0798x + 90,059$	0,999
	3	$-4E-11x^6 + 2E-08x^5 - 3E-06x^4 + 0,0002x^3 - 0,0059x^2 - 0,085x + 7,0344$	0,999
	4	$4E-10x^6 - 1E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0,0009x^3 + 0,0235x^2 - 0,3374x + 6,2941$	0,993
3.32	1	$1E-10x^6 - 5E-08x^5 + 9E-06x^4 - 0,0007x^3 + 0,0244x^2 - 0,2441x + 0,0161$	0,994
	2	$2E-09x^6 - 7E-07x^5 + 9E-05x^4 - 0,0054x^3 + 0,1369x^2 - 0,6606x - 0,0213$	0,992
	3	$-4E-13x^6 + 2E-10x^5 - 5E-08x^4 + 4E-06x^3 - 0,0002x^2 + 0,0028x + 0,2187$	0,983
	4	$4E-11x^6 - 1E-08x^5 + 2E-06x^4 - 1E-04x^3 + 0,0027x^2 - 0,0228x + 0,3448$	1,000

I	II	III	IV
3.33	1	$4E-07x^4 - 0,0001x^3 + 0,0113x^2 - 0,8015x + 49,776$	0,993
	2	$3E-09x^5 - 1E-06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0253x^2 + 0,2569x + 50$	1,000
	3	$-3E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0133x^2 - 0,3836x + 7,04$	1,000
	4	$-1E-09x^5 + 7E-07x^4 - 0,0001x^3 + 0,009x^2 - 0,3273x + 6,3$	1,000
3.34	1	$6E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0241x^2 + 0,6571x + 4E-10$	1,000
	2	$-9E-10x^5 + 4E-07x^4 - 5E-05x^3 + 0,0023x^2 + 0,0575x + 4E-10$	1,000
	3	0,2366	0,000
	4	$-8E-11x^5 + 4E-08x^4 - 6E-06x^3 + 0,0004x^2 - 0,0079x + 0,2414$	1,000
3.35	1	$0,0003x^3 - 0,0165x^2 + 0,0883x + 5$	1,000
	2	$-1E-07x^5 + 2E-05x^4 - 0,0013x^3 + 0,0251x^2 - 0,1752x + 15,052$	0,997
	3	$-1E-10x^6 + 3E-08x^5 - 2E-06x^4 + 5E-05x^3 - 0,002x^2 - 0,0107x + 30,061$	1,000
	4	$0,0004x^3 - 0,0148x^2 + 0,0397x + 8,02$	1,000
	5	$-9E-10x^6 + 2E-07x^5 - 2E-05x^4 + 0,0006x^3 - 0,0163x^2 + 0,2316x + 8,3094$	0,994
	6	$-2E-10x^6 + 5E-08x^5 - 7E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0098x^2 + 0,0452x + 8,8662$	0,997
3.36	1	$-0,0008x^3 + 0,0327x^2 + 0,0162x - 5E-13$	1,000
	2	$1E-08x^6 - 3E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0076x^3 + 0,1286x^2 - 0,7085x - 0,0073$	0,999
	3	$1E-10x^6 - 5E-08x^5 + 6E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0119x^2 - 0,0219x - 0,1286$	0,996
	4	0,1097	0,000
	5	$-2E-10x^6 + 3E-08x^5 - 2E-06x^4 + 6E-05x^3 - 0,0008x^2 + 0,0037x + 0,134$	0,999
	6	$-6E-13x^6 + 2E-10x^5 - 2E-08x^4 + 4E-07x^3 + 2E-05x^2 - 0,0005x + 0,1216$	0,930
3.37	1	$e^{-5}x^3 - 0,0047x^2 + 0,1951x + 48,641$	0,983
	2	$2e^{-5}x^3 - 0,0028x^2 - 0,3924x + 51,443$	0,976
	3	$5e^{-5}x^3 - 0,0053x^2 - 0,4265x + 49,934$	0,976
	4	$-2E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0133x^2 - 0,3172x + 8,8617$	0,936
	5	$2E-09x^5 - 9E-07x^4 + 0,0001x^3 - 0,0052x^2 - 0,0434x + 8,6$	1,000
	6	$1E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0189x^2 - 0,3486x + 8,6$	1,000
3.38	1	$1E-11x^6 - 6E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0,0001x^3 + 0,0046x^2 - 0,0082x + 0,0007$	1,000
	2	$3E-07x^4 - 7E-05x^3 + 0,004x^2 + 0,1834x - 0,1247$	0,969
	3	$-7E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0219x^2 + 0,983x - 3E-11$	1,000
	4	$-2E-13x^6 + 1E-10x^5 - 2E-08x^4 + 2E-06x^3 - 5E-05x^2 + 0,0003x + 0,2195$	1,000
	5	$-8E-11x^5 + 3E-08x^4 - 5E-06x^3 + 0,0003x^2 - 0,0065x + 0,2194$	1,000
	6	$6E-09x^4 - 1E-06x^3 + 6E-05x^2 + 0,0019x + 0,2194$	1,000
3.39	1	$4E-11x^6 - 2E-08x^5 + 5E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0199x^2 - 0,3222x + 49,97$	0,998
	2	$5E-11x^6 - 3E-08x^5 + 8E-06x^4 - 0,0009x^3 + 0,0408x^2 - 0,787x + 49,967$	0,998
	3	$2E-11x^6 - 1E-08x^5 + 4E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,029x^2 - 0,8307x + 49,923$	0,998
	4	$-5E-10x^5 + 3E-07x^4 - 4E-05x^3 + 0,0007x^2 - 0,1724x + 50,057$	0,999
	5	$-6E-10x^5 + 3E-07x^4 - 4E-05x^3 + 0,0012x^2 + 0,0148x + 8,4811$	0,987
	6	$-6E-13x^6 - 2E-10x^5 + 2E-07x^4 - 4E-05x^3 + 0,002x^2 - 0,0038x + 8,8078$	0,997
	7	$1E-12x^6 - 8E-10x^5 + 8E-08x^4 + 2E-05x^3 - 0,0038x^2 + 0,1365x + 8,585$	0,997
	8	$-2E-09x^5 + 8E-07x^4 - 0,0001x^3 + 0,0044x^2 - 0,0403x + 9,0496$	0,967
3.40	1	$-1E-11x^6 + 7E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0002x^3 - 0,0076x^2 + 0,1725x + 0,0118$	0,986
	2	$-2E-11x^6 + 1E-08x^5 - 4E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0237x^2 + 0,5545x + 0,0153$	0,974
	3	$-1E-11x^6 + 1E-08x^5 - 3E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0293x^2 + 0,8514x + 0,0524$	0,950
	4	$2E-11x^6 - 1E-08x^5 + 2E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0062x^2 + 0,0915x - 7E-08$	1,000
	5	$-1E-13x^6 + 8E-11x^5 - 2E-08x^4 + 1E-06x^3 - 2E-05x^2 - 0,0001x + 0,2196$	0,971
	6	0,2194	0,000
	7	$1E-14x^6 - 1E-11x^5 + 5E-09x^4 - 9E-07x^3 + 7E-05x^2 - 0,0014x + 0,2196$	0,975
	8	$4E-13x^6 - 2E-10x^5 + 4E-08x^4 - 3E-06x^3 + 0,0001x^2 - 0,0019x + 0,2194$	1,000
3.41	1	$5E-12x^6 - 4E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0118x^2 - 0,5504x + 49,94$	0,999
	2	$2E-05x^3 - 0,0025x^2 - 0,0111x + 50$	1,000
	3	$-2E-05x^3 + 0,0036x^2 - 0,2911x + 50$	1,000
	4	$-7E-05x^3 + 0,0144x^2 - 0,9x + 50$	1,000
	5	$2E-12x^6 - 2E-09x^5 + 6E-07x^4 - 9E-05x^3 + 0,0053x^2 - 0,128x + 8,8249$	0,977
	6	$7E-06x^3 - 0,0009x^2 + 0,01x + 10$	1,000
	7	$-8E-06x^3 + 6E-05x^2 + 0,0198x + 9,1$	1,000
	8	$-1E-06x^3 + 0,0023x^2 - 0,2372x + 9,3$	1,000

I	II	III	IV
3.42	1	$-9E-12x^6 + 8E-09x^5 - 3E-06x^4 + 0,0005x^3 - 0,0382x^2 + 1,3592x + 0,1239$	0,971
	2	$4E-06x^3 - 0,0018x^2 + 0,1684x + 1E-13$	1,000
	3	$1E-04x^3 - 0,0162x^2 + 0,7541x + 2E-13$	1,000
	4	$0,0003x^3 - 0,0491x^2 + 2,1485x + 3E-13$	1,000
	5	$-2E-14x^6 + 2E-11x^5 - 5E-09x^4 + 5E-07x^3 - 1E-05x^2 - 5E-05x + 0,2201$	0,810
	6	0,2011	0,000
	7	$2E-06x^3 - 0,0003x^2 + 0,0101x + 0,3017$	1,000
	8	$-3E-07x^3 + 1E-05x^2 + 0,0021x + 0,1341$	1,000
3.44	1	$4e^{-7}x^4 - 0,0002x^3 + 0,0211x^2 - 1,3658x + 100,89$	0,989
	2	$2e^{-3}x^3 - 0,0022x^2 - 0,6425x + 98,562$	0,990
	3	$-7e^{-6}x^3 + 0,004x^2 - 0,7083x + 100,88$	0,990
	4	$-3E-10x^5 + 2E-07x^4 - 3E-05x^3 + 0,0034x^2 - 0,1572x + 5,8438$	0,998
	5	$-8E-08x^4 + 3E-05x^3 - 0,0046x^2 + 0,18x + 5,7871$	0,979
	6	$-4E-10x^5 + 2E-07x^4 - 4E-05x^3 + 0,0029x^2 - 0,1117x + 5,4068$	0,998
3.45	1	$9E-11x^6 - 5E-08x^5 + 8E-06x^4 - 0,0005x^3 - 0,0041x^2 + 1,3274x - 9E-08$	1,000
	2	$8E-12x^6 + 4E-09x^5 - 3E-06x^4 + 0,0007x^3 - 0,059x^2 + 2,0788x - 1E-07$	1,000
	3	$1E-11x^6 - 6E-09x^5 + 1E-06x^4 - 1E-05x^3 - 0,01x^2 + 0,7394x - 6E-08$	1,000
	4	$-2E-11x^5 + 1E-08x^4 - 1E-06x^3 + 6E-05x^2 - 0,0009x + 0,1392$	0,948
	5	$-8E-14x^6 + 7E-12x^5 + 9E-09x^4 - 2E-06x^3 + 0,0002x^2 - 0,0036x + 0,208$	1,000
	6	$6E-13x^5 + 7E-10x^4 - 3E-07x^3 + 2E-05x^2 + 9E-05x + 0,2092$	0,734
3.46	1	$5E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0196x^2 + 0,4792x - 0,0077$	1,000
	2	$3E-10x^5 - 2E-07x^4 + 6E-05x^3 - 0,0059x^2 + 0,2715x + 0,0166$	0,995
	3	$2E-11x^6 - 7E-09x^5 + 8E-07x^4 + 4E-05x^3 - 0,01x^2 + 0,4892x - 1E-07$	1,000
4.1	1	$0,002x^6 - 0,0236x^5 + 0,0466x^4 + 0,2826x^3 - 0,8873x^2 + 0,6636x - 0,0225$	0,993
	2	$0,0048x^6 - 0,0828x^5 + 0,4811x^4 - 1,1714x^3 + 1,383x^2 - 0,5483x + 0,0114$	0,996
4.2	1	$-0,0002x^6 + 0,0053x^5 - 0,0605x^4 + 0,2978x^3 - 0,5187x^2 + 0,2776x + 0,0064$	0,998
	2	$-0,0003x^6 + 0,0093x^5 - 0,1338x^4 + 0,9732x^3 - 3,7068x^2 + 6,2798x + 0,0156$	0,996
	3	$9E-05x^6 - 0,0032x^5 + 0,0454x^4 - 0,2976x^3 + 0,6564x^2 + 3,0948x + 0,0029$	1,000
4.3	1	$-53,123x^6 + 213,33x^5 - 311,03x^4 + 204,69x^3 - 59,868x^2 + 6,0547x - 0,0026$	0,999
	2	$-15,218x^6 + 66,513x^5 - 64,191x^4 - 74,373x^3 + 137,63x^2 - 24,119x + 0,1062$	0,995
	3	$-24,414x^6 + 93,869x^5 - 134,23x^4 + 89,785x^3 - 29,218x^2 + 4,8775x - 0,0018$	0,992
	4	$6,3507x^6 - 31,33x^5 + 50,171x^4 - 23,452x^3 - 4,7031x^2 + 5,0233x - 0,016$	0,991
4.4	1	$-0,0096x^6 + 0,2196x^5 - 1,8491x^4 + 6,7995x^3 - 9,5843x^2 + 4,0992x - 0,2024$	0,969
	2	$-0,0003x^6 + 0,0068x^5 - 0,0608x^4 + 0,2689x^3 - 0,5809x^2 + 0,6635x - 0,0018$	0,985
	3	$-0,0001x^6 + 0,0036x^5 - 0,0396x^4 + 0,2243x^3 - 0,6976x^2 + 1,1736x + 7,9628$	0,994
4.5	1	$-0,0786x^6 + 1,113x^5 - 5,7787x^4 + 13,586x^3 - 14,119x^2 + 5,0232x - 0,0678$	0,974
	2	$-0,0125x^6 + 0,1911x^5 - 1,0261x^4 + 2,4468x^3 - 2,5284x^2 + 0,8758x - 0,0093$	0,999
	3	$-0,0218x^6 + 0,4873x^5 - 3,8111x^4 + 12,761x^3 - 16,886x^2 + 6,9721x - 0,1177$	0,974
	4	$-0,1019x^6 + 1,5635x^5 - 8,8162x^4 + 21,734x^3 - 20,909x^2 + 6,1586x + 0,0008$	0,989
	5	$-8,6492x^6 + 60,004x^5 - 151,4x^4 + 171,69x^3 - 85,547x^2 + 14,61x - 0,148$	0,953
	6	$-9,0425x^6 + 64,427x^5 - 167,5x^4 + 195,85x^3 - 100,4x^2 + 17,652x - 0,198$	0,981
	7	$5,6819x^6 - 43,524x^5 + 119,58x^4 - 141,2x^3 + 71,253x^2 - 12,079x + 0,1136$	0,993
	8	$4,4256x^6 - 27,819x^5 + 55,083x^4 - 30,591x^3 - 5,4988x^2 + 5,3208x - 0,2078$	0,972
	9	$29,325x^6 - 197,5x^5 + 484,17x^4 - 521,39x^3 + 241,65x^2 - 37,472x + 0,255$	0,985
	10	$22,514x^6 - 149,68x^5 + 358,7x^4 - 371,87x^3 + 164,2x^2 - 23,96x + 0,1206$	0,985
	11	$-2,5174x^6 - 46,663x^5 + 208,54x^4 - 274,54x^3 + 135,96x^2 - 20,779x + 0,109$	0,975
	12	$7,5087x^6 - 17,027x^5 - 44,372x^4 + 147,11x^3 - 104,84x^2 + 20,674x - 0,2029$	0,982
4.6	1	$-0,0156x^6 + 0,5154x^5 - 6,2048x^4 + 32,277x^3 - 63,758x^2 + 46,977x + 1,2286$	0,991
	2	$0,5165x^6 - 9,8963x^5 + 68,904x^4 - 210,36x^3 + 275,49x^2 - 121,51x + 3,244$	0,983
	3	$-0,0115x^6 + 0,4206x^5 - 6,1113x^4 + 45,342x^3 - 178,41x^2 + 312,24x + 3,3367$	0,971
	4	$-0,7229x^6 + 14,228x^5 - 105,92x^4 + 371,69x^3 - 634,08x^2 + 484,49x - 0,2701$	0,987
4.7	1	$1082,3x^6 - 8147,6x^5 + 20637x^4 - 21868x^3 + 9710,6x^2 - 1463,2x + 28,096$	0,946
	2	$-1875,9x^6 + 14671x^5 - 41303x^4 + 52907x^3 - 31679x^2 + 7905,7x + 51,513$	0,922
4.8	1	$-0,0005x^6 + 0,0376x^5 - 1,0073x^4 + 13,225x^3 - 85,948x^2 + 227,51x + 8,7419$	0,978
	2	$-0,0048x^6 + 0,2838x^5 - 6,4348x^4 + 69,661x^3 - 357,28x^2 + 685,28x + 54,875$	0,889
	3	$-4E-05x^6 + 0,0028x^5 - 0,0792x^4 + 1,1895x^3 - 9,9226x^2 + 45,23x - 0,5516$	0,999
	4	$2E-05x^6 - 0,0011x^5 + 0,0257x^4 - 0,267x^3 + 0,5698x^2 + 11,489x - 0,421$	1,000

Продовження таблиці Б1

I	II	III	IV
4.9	1	$0,0064x^6 - 0,1892x^5 + 2,1397x^4 - 11,101x^3 + 22,922x^2 + 6,0215x - 0,0803$	1,000
	2	$2E-05x^6 - 0,0007x^5 + 0,0045x^4 + 0,0583x^3 - 1,0989x^2 + 11,52x - 0,0077$	1,000
	3	$0,0059x^6 - 0,1417x^5 + 1,0865x^4 - 1,6563x^3 - 12,862x^2 + 40,354x - 0,2761$	0,979
	4	$-0,0003x^6 + 0,0146x^5 - 0,2701x^4 + 2,4166x^3 - 10,598x^2 + 19,317x + 0,4893$	0,955
4.10	1	$0,0006x^6 - 0,017x^5 + 0,1626x^4 - 0,2674x^3 - 4,7972x^2 + 30,435x - 0,005$	1,000
	2	$-7E-05x^6 + 0,0012x^5 + 0,0085x^4 - 0,2901x^3 + 1,2607x^2 + 8,8228x - 0,0295$	1,000
	3	$-0,0046x^6 + 0,1607x^5 - 2,1707x^4 + 14,334x^3 - 46,468x^2 + 59,874x + 0,2114$	0,990
	4	$-0,0004x^6 + 0,0158x^5 - 0,2509x^4 + 2,058x^3 - 9,1448x^2 + 18,794x + 0,1259$	0,986
4.11	1	$-0,0013x^6 + 0,0825x^5 - 1,9615x^4 + 22,287x^3 - 120,72x^2 + 252,41x + 29,605$	0,821
	2	$-0,0003x^6 + 0,0212x^5 - 0,5874x^4 + 8,0066x^3 - 54,575x^2 + 155,67x + 7,1402$	0,982
	3	$-8E-06x^6 + 0,0007x^5 - 0,0235x^4 + 0,3797x^3 - 3,2556x^2 + 17,862x + 0,0693$	1,000
	4	$7E-06x^6 - 0,0005x^5 + 0,0118x^4 - 0,1331x^3 + 0,2911x^2 + 8,7325x - 0,1252$	1,000
4.12	1	$-0,0002x^6 + 0,0102x^5 - 0,2416x^4 + 2,8717x^3 - 17,483x^2 + 47,859x - 32,757$	0,984
	2	$-0,0001x^6 + 0,0092x^5 - 0,2309x^4 + 2,91x^3 - 18,848x^2 + 54,788x - 38,225$	0,981
	3	$-0,0004x^6 + 0,023x^5 - 0,5279x^4 + 6,0103x^3 - 34,789x^2 + 90,274x - 60,88$	0,995
	4	$-3E-05x^6 + 0,002x^5 - 0,0573x^4 + 0,8321x^3 - 6,1697x^2 + 20,609x - 14,677$	0,978
	5	$-0,0005x^5 + 0,0185x^4 - 0,1824x^3 - 0,5998x^2 + 17,275x - 17,174$	0,997
	6	$-0,0012x^4 + 0,1066x^3 - 2,7664x^2 + 28,199x - 27,65$	0,994
	7	$5E-05x^5 - 0,0097x^4 + 0,3745x^3 - 5,7647x^2 + 39,977x - 36,099$	0,996
	8	$2E-05x^6 - 0,0011x^5 + 0,0293x^4 - 0,3542x^3 + 1,5753x^2 + 6,1504x - 7,5463$	1,000
4.13	1	$6e^{-8}x^5 - 4E-05x^4 + 0,008x^3 - 0,7762x^2 + 28,353x + 3,1836$	0,977
	2	$e^{-7}x^5 - 6E-05x^4 + 0,012x^3 - 1,0806x^2 + 36,426x + 4,8514$	0,989
	3	$-6e^{-7}x^4 + 0,0003x^3 - 0,0557x^2 + 3,5051x + 1,9371$	0,957
	4	$-4E-11x^6 + 2E-08x^5 - 6E-06x^4 + 0,0009x^3 - 0,085x^2 + 4,035x + 1,1656$	0,959
	5	$-5E-11x^6 + 3E-08x^5 - 8E-06x^4 + 0,001x^3 - 0,0593x^2 + 1,3682x + 0,2131$	0,920
	6	$-1E-10x^6 + 2E-07x^5 - 7E-05x^4 + 0,0134x^3 - 1,1526x^2 + 37,947x - 8,0948$	0,943
4.14	1	$4E-11x^6 - 3E-08x^5 + 6E-06x^4 - 0,0006x^3 + 0,0205x^2 + 1,1296x - 0,1307$	0,999
	2	$5E-11x^6 - 3E-08x^5 + 7E-06x^4 - 0,0006x^3 + 0,0166x^2 + 1,4948x - 0,1353$	1,000
	3	$-1E-11x^6 + 8E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0002x^3 - 0,017x^2 + 0,8722x - 0,0099$	1,000
	4	$-1E-10x^6 + 8E-08x^5 - 2E-05x^4 + 0,0026x^3 - 0,177x^2 + 6,0556x + 0,3784$	0,997
	5	$-2E-12x^6 + 1E-09x^5 - 3E-07x^4 + 4E-05x^3 - 0,0026x^2 + 0,0838x - 0,0033$	0,999
	6	$-2E-11x^6 + 9E-09x^5 - 1E-06x^4 + 6E-05x^3 + 0,0035x^2 + 0,7529x + 0,1573$	1,000
4.15	1	$-0,0002x^6 + 0,0178x^5 - 0,5018x^4 + 6,2743x^3 - 37,701x^2 + 99,166x - 67,43$	0,995
	2	$-2E-05x^6 + 0,0014x^5 - 0,0419x^4 + 0,6091x^3 - 4,5115x^2 + 14,873x - 10,464$	0,972
	3	$-0,0021x^6 + 0,1034x^5 - 1,9918x^4 + 19,165x^3 - 94,612x^2 + 213,76x - 137,3$	0,946
	4	$0,0017x^6 - 0,0714x^5 + 1,1459x^4 - 8,7539x^3 + 30,407x^2 - 23,619x + 0,7758$	1,000
	5	$8E-06x^6 - 0,0006x^5 + 0,015x^4 - 0,176x^3 + 0,5653x^2 + 5,8453x - 6,3577$	1,000
	6	$0,0015x^6 - 0,0627x^5 + 0,9981x^4 - 7,2189x^3 + 20,278x^2 + 11,974x - 26,96$	0,994
4.16	1	$-4E-05x^6 + 0,0031x^5 - 0,0866x^4 + 1,1937x^3 - 8,1822x^2 + 24,158x - 15,756$	0,888
	2	$-0,0003x^6 + 0,0063x^5 - 0,0465x^4 + 0,4663x^3 - 5,9714x^2 + 28,491x - 22,647$	0,965
	3	$0,0069x^6 - 0,2486x^5 + 3,4301x^4 - 22,263x^3 + 66,836x^2 - 76,366x + 28,037$	0,927
	4	$-8E-07x^6 + 0,0002x^5 - 0,0112x^4 + 0,294x^3 - 3,9354x^2 + 26,568x - 22,86$	1,000
	5	$0,0408x^4 - 0,9504x^3 + 6,0118x^2 + 2,0303x - 7,3848$	0,997
	6	$0,0066x^6 - 0,2612x^5 + 4,0565x^4 - 30,89x^3 + 115,54x^2 - 171,01x + 82,435$	0,999
4.17	1	$-0,0064x^4 + 0,2403x^3 - 2,3594x^2 + 7,1707x - 3,461$	0,993
	2	$-0,0436x^3 + 1,6593x^2 - 11,198x - 11,461$	0,943
	3	$-0,0004x^6 + 0,023x^5 - 0,5771x^4 + 6,9874x^3 - 41,698x^2 + 105,61x + 11,578$	0,919
	4	$4E-06x^6 - 0,0003x^5 + 0,0075x^4 - 0,0938x^3 + 0,5558x^2 - 1,2916x + 7,9199$	0,979
	5	$-5E-06x^6 + 0,0003x^5 - 0,0092x^4 + 0,1228x^3 - 0,8434x^2 + 2,4721x + 8,3394$	0,972
4.18	1	$-0,0112x^6 + 0,1946x^5 - 1,1849x^4 + 3,4409x^3 - 5,6867x^2 + 11,04x + 0,3005$	0,999
	2	$-0,1054x^6 + 2,7173x^5 - 27,013x^4 + 129,25x^3 - 303,32x^2 + 305,2x + 4,5141$	0,969
	3	$0,0021x^6 - 0,0517x^5 + 0,4837x^4 - 2,2431x^3 + 5,3979x^2 - 5,868x + 8,1773$	0,981
4.19	1	$0,0005x^6 - 0,0209x^5 + 0,3414x^4 - 2,3085x^3 + 6,3027x^2 - 5,1034x + 0,021$	0,981
	2	$0,0004x^6 - 0,0082x^5 + 0,0008x^4 + 0,8558x^3 - 4,5506x^2 + 6,6124x - 0,6136$	0,000
	3	0,0	0,000
	4	0,0	0,000
	5	$-0,0019x^6 + 0,1076x^5 - 2,3236x^4 + 24,229x^3 - 123,34x^2 + 254,54x + 13,478$	0,943
	6	$0,0045x^6 - 0,181x^5 + 2,7803x^4 - 19,732x^3 + 60,827x^2 - 49,21x + 2,4244$	0,878

I	II	III	IV
4.19	7	$4E-06x^6 - 0,0002x^5 + 0,0051x^4 - 0,0565x^3 + 0,3053x^2 - 0,5159x + 7,5288$	0,896
	8	$-9E-05x^6 + 0,0036x^5 - 0,0577x^4 + 0,4555x^3 - 1,8081x^2 + 3,0518x + 8,1626$	0,915
4.20	1	$0,0314x^6 - 0,6725x^5 + 5,6817x^4 - 22,317x^3 + 39x^2 - 23,244x + 0,2295$	0,999
	2	$0,0336x^6 - 0,7309x^5 + 5,7562x^4 - 20,17x^3 + 31,587x^2 - 17,256x + 0,1148$	0,978
	3	$-0,0005x^6 + 0,0157x^5 - 0,1995x^4 + 1,3309x^3 - 4,848x^2 + 9,1691x + 0,0104$	0,998
4.21	1	$-0,0002x^6 + 0,0137x^5 - 0,2948x^4 + 2,853x^3 - 12,744x^2 + 24x + 85,867$	0,985
	2	$0,0045x^6 - 0,1764x^5 + 2,6788x^4 - 19,517x^3 + 68,114x^2 - 105,65x + 153,38$	0,979
	3	$-0,0001x^6 + 0,0079x^5 - 0,1857x^4 + 1,9724x^3 - 9,8663x^2 + 20,983x + 86,196$	0,996
	4	$0,0001x^6 - 0,0095x^5 + 0,2768x^4 - 3,7071x^3 + 22,313x^2 - 54,648x + 139,18$	0,979
4.22	1	$-2E-06x^6 + 0,0002x^5 - 0,0042x^4 + 0,0556x^3 - 0,364x^2 + 0,9301x + 2,0225$	0,981
	2	$3E-06x^6 - 0,0002x^5 + 0,0051x^4 - 0,0683x^3 + 0,4723x^2 - 1,4883x + 1,8233$	0,974
	3	$0,0001x^6 - 0,0047x^5 + 0,063x^4 - 0,373x^3 + 0,8906x^2 - 0,4651x + 4,8643$	0,535
	4	$3E-06x^6 - 0,0002x^5 + 0,0051x^4 - 0,0656x^3 + 0,481x^2 - 1,6334x + 4,8853$	0,921
4.23	1	$-0,0553x^6 + 0,6122x^5 - 1,7038x^4 - 0,2257x^3 + 5,3315x^2 - 4,0246x + 0,1982$	0,999
	2	$0,0397x^6 - 1,2136x^5 + 10,44x^4 - 34,37x^3 + 45,541x^2 - 19,337x + 0,4414$	0,995
	3	$-0,0344x^6 + 0,4583x^5 - 1,5892x^4 - 0,167x^3 + 7,3873x^2 - 7x + 0,5998$	0,988
	4	$-0,1446x^6 + 2,6068x^5 - 17,164x^4 + 51,764x^3 - 69,517x^2 + 32,294x - 1,0474$	0,981
	5	$-0,2519x^6 + 3,9927x^5 - 23,125x^4 + 61,698x^3 - 74,035x^2 + 30,924x - 0,7583$	0,982
	6	$-0,0256x^6 + 0,1397x^5 + 1,8955x^4 - 15,348x^3 + 34,575x^2 - 23,446x + 1,5138$	0,955
4.24	1	$1,1073x^6 - 17,567x^5 + 101,6x^4 - 257,59x^3 + 277,47x^2 - 95,851x + 1,6641$	0,989
	2	$0,258x^6 - 3,0631x^5 + 10,136x^4 - 3,7186x^3 - 10,461x^2 + 25,176x - 1,5912$	0,992
	3	$0,0125x^6 - 0,3058x^5 + 2,5945x^4 - 8,9552x^3 + 12,609x^2 - 5,7904x + 0,1597$	0,993
4.25	1	$-2E-09x^6 + 1E-06x^5 - 0,0004x^4 + 0,0454x^3 - 2,7469x^2 + 64,346x + 5,0487$	0,981
	2	$-1E-09x^6 + 1E-06x^5 - 0,0003x^4 + 0,0325x^3 - 2,0403x^2 + 52,803x + 2,0187$	0,986
	3	$-3E-09x^6 + 2E-06x^5 - 0,0005x^4 + 0,0711x^3 - 4,6902x^2 + 119,72x - 9,1729$	0,970
	4	$4e^{-3}x^3 - 0,0148x^2 + 1,8556x + 0,9154$	0,975
	5	$2e^{-3}x^3 - 0,0095x^2 + 1,6216x + 0,9531$	0,999
	6	$-5e^{-7}x^4 + 0,0002x^3 - 0,0453x^2 + 3,535x - 1,0699$	0,991
4.26	1	$-3E-09x^6 + 2E-06x^5 - 0,0004x^4 + 0,0525x^3 - 3,1233x^2 + 74,1x + 8,2919$	0,968
	2	$-6E-10x^6 + 4E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0128x^3 - 0,7883x^2 + 19,06x + 2,1259$	0,968
	3	$3E-05x^3 - 0,0124x^2 + 1,8935x + 3,1783$	0,995
	4	$-6E-10x^6 + 4E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0128x^3 - 0,7883x^2 + 19,06x + 2,1259$	0,968
4.27	1	$-7E-12x^6 + 6E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0284x^2 + 0,8608x + 0,1314$	0,986
	2	$-2E-12x^6 + 2E-09x^5 - 9E-07x^4 + 0,0002x^3 - 0,0162x^2 + 0,5393x + 0,7485$	0,849
	3	$-2E-12x^6 + 3E-09x^5 - 1E-06x^4 + 0,0002x^3 - 0,0217x^2 + 0,7395x + 1,476$	0,803
	4	$6E-12x^6 - 4E-09x^5 + 7E-07x^4 + 3E-05x^3 - 0,0248x^2 + 2,7878x - 0,6707$	0,998
	5	$-2E-12x^6 + 3E-09x^5 - 1E-06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0445x^2 + 3,1046x + 0,206$	1,000
	6	$-3E-12x^6 + 4E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,056x^2 + 3,6965x + 0,3589$	1,000
4.28	1	$-5E-12x^6 + 5E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0294x^2 + 0,9123x + 0,9852$	0,859
	2	$-5E-12x^6 + 5E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0005x^3 - 0,0643x^2 + 3,9934x + 0,1655$	1,000
4.30	1	$-0,0001x^3 + 0,0409x^2 - 3,5799x + 96,539$	0,960
	2	$-0,0002x^3 + 0,0448x^2 - 3,8165x + 96,238$	0,954
	3	$4E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0202x^2 + 0,5639x + 4E-11$	1,000
	4	$9E-10x^5 - 4E-07x^4 + 5E-05x^3 - 0,0035x^2 + 0,101x + 10,578$	1,000
	5	$3E-13x^5 - 5E-10x^4 - 2E-06x^3 + 0,0004x^2 - 0,0113x + 10,314$	1,000
4.31	1	$-6E-07x^5 + 0,0001x^4 - 0,0126x^3 + 0,5494x^2 - 11,66x + 100$	1,000
	2	$-8E-07x^5 + 0,0002x^4 - 0,0167x^3 + 0,6905x^2 - 13,494x + 100$	1,000
	3	$-3E-09x^6 + 1E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,0106x^3 - 0,2593x^2 - 1,0076x + 100,15$	0,997
	4	$6E-10x^6 - 3E-07x^5 + 7E-05x^4 - 0,0072x^3 + 0,384x^2 - 9,6858x + 99,282$	0,991
	5	$-5E-08x^5 + 5E-06x^4 + 0,0004x^3 - 0,0544x^2 + 1,4444x + 1E-10$	1,000
	6	$-1E-11x^6 + 8E-09x^5 - 2E-06x^4 + 0,0002x^3 - 0,0121x^2 + 0,2712x - 0,0029$	0,998
4.32	1	$-2E-07x^5 + 4E-05x^4 - 0,0027x^3 + 0,0572x^2 - 0,0876x + 3,23$	1,000
	2	$6E-08x^5 - 1E-05x^4 + 0,0012x^3 - 0,0472x^2 + 0,8825x + 3,23$	1,000
	3	$4E-10x^5 - 2E-07x^4 + 4E-05x^3 - 0,0041x^2 + 0,214x + 7,2971$	0,985
	4	$9E-12x^6 - 4E-09x^5 + 5E-07x^4 + 9E-07x^3 - 0,0044x^2 + 0,2425x + 7,314$	0,964
	5	$-6E-11x^6 + 2E-08x^5 - 1E-06x^4 + 5E-05x^3 - 0,0012x^2 + 0,0846x + 6,915$	1,000
	6	$-7E-08x^5 + 1E-05x^4 - 0,0007x^3 + 0,0132x^2 + 0,009x + 6,915$	1,000

Продовження таблиці Б1

I	II	III	IV
4.33	1	$3E-09x^6 - 1E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0171x^3 + 0,7045x^2 - 13,878x + 99,876$	0,999
	2	$3E-09x^6 - 1E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0136x^3 + 0,568x^2 - 11,821x + 99,871$	0,998
	3	$4E-11x^6 - 2E-08x^5 + 2E-06x^4 - 6E-05x^3 - 0,0016x^2 + 0,099x - 0,0005$	0,996
	4	$-3E-09x^6 + 1E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,0171x^3 - 0,705x^2 + 13,882x + 0,1235$	0,999
	5	$-3E-09x^6 + 1E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,0136x^3 - 0,5679x^2 + 11,82x + 0,1293$	0,998
4.34	1	$-6E-09x^6 + 2E-06x^5 - 0,0003x^4 + 0,0173x^3 - 0,6347x^2 + 12,22x - 9E-07$	1,000
	2	$-9E-09x^6 + 3E-06x^5 - 0,0004x^4 + 0,0234x^3 - 0,8139x^2 + 14,308x - 9E-07$	1,000
	3	$1E-09x^6 - 5E-07x^5 + 8E-05x^4 - 0,0052x^3 + 0,1066x^2 + 2,4644x - 0,464$	0,992
	4	$-2E-09x^6 + 7E-07x^5 - 0,0001x^4 + 0,0111x^3 - 0,4942x^2 + 10,778x + 0,3795$	0,995
	5	$-2E-09x^6 + 1E-06x^5 - 0,0002x^4 + 0,0141x^3 - 0,5955x^2 + 12,059x + 0,1354$	0,998
	6	$-0,0273x^6 + 0,9256x^5 - 12,579x^4 + 87,464x^3 - 326,5x^2 + 617,78x - 366,98$	0,999
4.35	1	$1E-08x^5 - 4E-06x^4 + 0,0006x^3 - 0,032x^2 + 1,1529x + 7E-09$	1,000
	2	$-3E-09x^5 + 1E-06x^4 - 0,0002x^3 + 0,0092x^2 + 0,2123x + 6E-09$	1,000
	3	$-4E-09x^5 + 3E-07x^4 + 5E-05x^3 - 0,0042x^2 + 0,259x + 2E-09$	1,000
	4	$1E-08x^5 - 2E-06x^4 + 0,0001x^3 - 0,0039x^2 + 0,1814x + 1E-09$	1,000
	5	$-3E-11x^6 + 2E-08x^5 - 5E-06x^4 + 0,0005x^3 - 0,0235x^2 + 0,4815x + 0,0177$	0,999
	6	$8E-12x^6 - 3E-09x^5 + 5E-07x^4 - 1E-05x^3 - 0,0015x^2 + 0,1509x + 0,1021$	0,998
	7	$-2E-10x^6 + 6E-08x^5 - 6E-06x^4 + 0,0002x^3 - 0,0049x^2 + 0,1595x + 2E-07$	1,000
	8	$-3E-08x^5 + 6E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0109x^2 - 0,0156x + 7E-10$	1,000

ДОДАТОК В

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Статті, які входять до науково-метричних баз даних

1. Gomelya N. Study of using the anionites in low-waste processes of water purification from phosphates / N. Gomelya, **A. Petrychenko**, A. Trokhimenko, Y. Martyniuk // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – № 3/10 (87). – P. 36 – 41. – Режим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/101400/100164>. (Scopus, Index Copernicus, OpenAIRE, EBSCO, WorldCat).
2. **Petrychenko A.** Removal of ammonium ions from aqueous solutions using electrodialysis / **A. Petrychenko**, I. Makarenko, I. Radovenchyk, T. Shablii // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – № 4/6 (94). – P. 26 – 34. – Режим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/140549/138171>. (Scopus, Index Copernicus, OpenAIRE, EBSCO, WorldCat).
3. Гомеля М. Д. Оптимізація умов формування біоплівки при очищенні води від сполук азоту / М. Д. Гомеля, В. В. Вембер, В. С. Камаєв, **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко // Интегрированные технологии и энергосбережение. – 2017. – № 4. – С. 62 – 65. (Ulrich's Periodicals Directory).
4. Макаренко И. Н. Исследование эффективности сорбционной очистки воды от ионов аммония на природных и искусственных сорбентах / И. Н. Макаренко, И. Н. Трус, А. И. Петриченко, А. Ю. Кийченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2017. – № 3. – С. 42 – 48.
5. Гомеля М. Д. Іонообмінне вилучення з води нітратів / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, **А. І. Петриченко**, Т. О. Шаблій // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 59. – С. 19 – 24. (Index Copernicus).

Статті у наукових фахових виданнях

6. Гомеля Н. Д. Исследование процессов сорбционной очистки воды от ионов аммония / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, **А. И. Петриченко**,

А. Ю. Кийченко // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки. – 2017. – № 28. – С. 113 – 119.

7. Гомеля М. Д. Вилучення іонів амонію з води електролізом // М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, Т. О. Шаблій // Вчені записки Таврійського Національного Університету імені В. І. Вернадського. Серія «Технічні науки». – 2018. – №4 (68). – С. 99 – 105. – Режим доступу: http://www.tech.vernadskyjournals.in.ua/journals/2018/4_2018/part_2/20.pdf.

8. **Петриченко А. И.** Удаление фосфатов из воды методом химического и электролитического осаждения // **А. И. Петриченко**, Н. Д. Гомеля, Я. В. Радовенчик // Вчені записки Таврійського Національного Університету імені В. І. Вернадського. Серія «Технічні науки». – 2018. – № 4 (68). – С. 106 – 110. – Режим доступу: http://www.tech.vernadskyjournals.in.ua/journals/2018/4_2018/part_2/21.pdf.

Патент на корисну модель

9. Патент на корисну модель 104001 Україна МПК⁷ C02F 5/00. Спосіб реагентного пом'якшення води / Гомеля М.Д., Трус І. М., Макаренко І. М., **Петриченко А. І.** // Заявл. 23.06.2015; Опубл. 12.01.2016, Бюл. № 1.

Статті у інших наукових виданнях

10. Гомеля М. Д. Дослідження вилучення фосфатів на аніонітах та створення безвідходної переробки регенераційних розчинів / М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, Г. Г. Трохименко, Я. П. Мартинюк // [Вода и водоочистные технологии](#). – 2017. – № 1 (21). – С. 12 – 23. – Режим доступу: <http://wpt.kpi.ua/article/view/121427/116647>.

11. Вембер В. В. Інтенсифікація біологічних процесів при вилученні з води іонів амонію / В. В. Вембер, М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко** // Вісник національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2017. – № 1 (16). – С. 53 – 58. – Режим доступу: <http://chemengine.kpi.ua/article/view/119472/114017>.

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій

12. Гомеля М. Д. Джерела забруднення води амонієм та методи його вилучення / М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, В. М. Грабітченко, І. М. Трус, В. В. Макаренко // «Екологія. Людина. Суспільство»: XVIII міжн. наук.-практ. конф. студ., асп. і молод. уч., 27-29 березня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 85 – 86.

13. Гомеля Н. Д. Обессоливание шахтных вод ионообменным методом / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, В. Н. Грабитченко, **А. И. Петриченко** // «Неделя эколога 2015»: междунар. науч. симп., 13-16 апреля 2015 г.: тезисы докл. – Днепродзержинск, 2015. – С. 82 – 83.

14. **Петриченко А. И.** Методы очистки амиачных стоков / **А. И. Петриченко**, В. Н. Грабитченко, И. Н. Трус, Н. Д. Гомеля // «Наукова Україна»: всеукр. студ. наук. конф. з міжн. уч., 25 травня 2015 р.: мат. конф. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 308 – 309.

15. Гомеля Н. Д. Методы очистки сточных вод от соединений аммонийного азота и фосфора / Н. Д. Гомеля, **А. И. Петриченко**, В. Н. Грабитченко, И. Н. Трус // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: 10-а міжн. наук.-техн. конф., 5-7 червня 2015 р.: тези доп. – Миколаїв, 2015. – С. 99 – 100.

16. Трус І. М. Розділення нітратів і хлоридів при використанні методів іонного обміну / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, **А. І. Петриченко**, М. Д. Гомеля // «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження»: VII міжн. наук.-техн. конф., 30 вересня – 2 жовтня 2015 р.: мат. конф. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 68.

17. **Петриченко А. І.** Ионообменная очистка сточных вод от нитратов / **А. И. Петриченко**, І. М. Трус, М. Д. Гомеля // «Природне агровиробництво в Україні: проблеми становлення, перспективи розвитку»: міжн. наук.-практ. конф., 22-23 жовтня 2015 р.: мат. конф.. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 383 – 384.

18. **Петриченко А. І.** Очищення води від сполук амонію / **А. І. Петриченко**, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: III міжнар. наук.-практ. конф, 28-30 жовтня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 158 – 159.

19. Трус И. Н. Применение ионообменных методов для очистки воды от нитратов / И. Н. Трус, **А. И. Петриченко**, Н. Д. Гомеля // «Наука и образование 2016»: XI междунар. науч. конф. студ. и мол. уч., 14 апреля 2016 г.: мат. конф. – Астана, 2016. – С. 970 – 972.

20. **Петриченко А. І.** Вилучення нітратів зі стічних вод при використанні методів іонного обміну / **А. І. Петриченко**, І. М. Трус, В. В. Вембер, М. Д. Гомеля // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: XI міжн. наук.-техн. конф., 20-22 травня 2016 р.: тези доп. – Миколаїв, 2016. – С. 61 – 64.

21. **Петриченко А. І.** Очистка стічних вод від амонію методом біологічного розкладу / **А. І. Петриченко**, М. Д. Гомеля, В. В. Вембер // «Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування»: 4-та міжн. конгрес, 21-23 вересня 2016 р.: тези доп. – Львів, 2016. – С. 133

22. **Петриченко А. І.** Очищення стічних а природних вод від біогенних елементів / **А. І. Петриченко**, В. В. Вембер, Я. П. Мартинюк, О. Ю. Кійченко // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: IV міжнар. наук.-практ. конф, 26-28 жовтня 2016 р.: тези доп. – Київ, 2016. – С. 148 – 149.

23. **Петриченко А. І.** Інтенсифікація біологічних процесів видалення сполук нітрогену з води / **А. І. Петриченко**, В. В. Вембер, О. Ю. Кійченко // «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»: V міжнар. наук.-практ. конф, 26-27 жовтня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 171.

24. Гомеля М. Д. Застосування іонітів у процесах очищення води від фосфатів / М. Д. Гомеля, **А. І. Петриченко**, Я. П. Мартинюк // «Сучасні про-

блеми біології, екології та хімії»: V міжн. наук.-практ. конф., 26-28 квітня 2017 р.: тези доп. – Запоріжжя, 2017. – С. 235 – 236.

25. **Петриченко А. І.** Визначення ефективності вилучення фосфатів з води іонообмінним методом / **А. І. Петриченко**, М. Д. Гомеля, Я. П. Мартинюк, О. Ю. Кійченко // «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні»: XI міжн. наук.-техн. конф., 22-24 вересня 2017 р.: тези доп. – Миколаїв, 2017. – С. 116 – 119.

26. **Петриченко А. І.** Використання аніонітів у процесах очищення води від фосфатів / **А. І. Петриченко**, Я. П. Мартинюк, М. Д. Гомеля // «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування»: 4-й міжн. молод. конгр., 26-27 квітня 2017р.: тези доп. – Львів, 2017. – С. 83 – 84.

27. Вембер В. В. Вилучення амонію з води методом біологічного розкладу / В. В. Вембер, **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко // «Екологічна безпека держави»: XI всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч. та студ., 20 квітня 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 118.

28. Гомеля М. Д. Розробка ефективних біологічних процесів для вилучення з води іонів амонію / М. Д. Гомеля, В. В. Вембер, **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко // «Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування»: XX міжн. наук.-практ. конф., 19-22 квітня 2017 р.: мат. конф. – Харків, 2017. – С. 64 – 65.

29. **Петриченко А. И.** Сорбционное извлечение аммония на природных и искусственных сорбентах / **А. И. Петриченко**, И. Н. Трус, А. Ю. Кийченко, Я. П. Мартынюк // VI всеукр. з'їзд екологів з міжнародною участю, 20-22 вересня 2017 р.: збір. пр. – Вінниця, 2017. – С. 205.

30. **Петриченко А. І.** Вивчення процесів вилучення іонів амонію із води на різних сорбентах / **А. І. Петриченко**, О. Ю. Кійченко, М. Д. Гомеля // VII всеукр. наук.-практ. інт.-конф., 13-20 листопада 2017 р.: матер. конф. – Ірпінь, 2017. – С. 86 – 88.

31. **Петриченко А. І.** Дослідження ефективності сорбційної очистки води від іонів амонію / **А. І. Петриченко**, І. М. Трус, О. Ю. Кійченко //

«Ресурсозберігаючі технології та обладнання»: XIII міжн. наук.-практ. конф. студ., асп. та мол. вч., 29-30 листопада 2017 р.: тези доп. – Київ, 2017. – С. 72 – 73.

32. Вембер В. В. Сравнение эффективности извлечения ионов аммония из воды на разных сорбентах / В. В. Вембер, **А. И. Петриченко**, А. Ю. Кийченко // «Екологічна безпека держави»: XII всеукр. наук.-практ. конф. мол. уч. та студ., 19 квітня 2018 р.: тези доп. – Київ, 2018. – С. 128.

33. Кийченко О. Ю., **Петриченко А.І.**, Гомеля М.Д. Оцінка ефективності сорбційного очищення води від іонів амонію // «Екологія»: наук.-практ. конф. всеукр. конкурсу студ. наук. робіт, 28-30 березня 2017 р.: тези доп. – Полтава, 2018. – С. 26.

ДОДАТОК Г

Техніко-економічна оцінка використання запропонованої принципової технологічної схеми доочистки води від нітратів та фосфатів після біохімічного очищення

В якості об'єкту розглядали зворотні води після біохімічної очистки на І-му блоці Бортницької станції аерації (м. Київ) з характеристиками: $[\text{PO}_4^{3-}] = 10 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{NO}_3^-] = 25 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 58 \text{ мг/дм}^3$.

В базовій технологічній схемі не передбачено доочистку води від нітратів та фосфатів. Для підвищення якості очищеної води пропонується додаткова стадія очистки води після аеротенків та вторинних відстійників. В запропонованій технології на першій стадії використовували механічний фільтр, а в подальшому використовувались послідовно дві стадії очищення на аніонообмінних фільтрах. Аніонообмінні фільтри були заповнені сильнокислотним катіонітом АВ-17-8 в хлоридній формі. В процесі доочистки вода повинна мати такі показники: $[\text{PO}_4^{3-}] = 2,5 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{NO}_3^-] = 10 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 55 \text{ мг/дм}^3$.

Регенераційні розчини, що утворюються після регенерації другого іонообмінного фільтру та містять нітрати і фосфати амонію направляються на подальшу переробку з метою виробництва рідких добрив.

Продуктивність установок по очистці води на І блоці БСА становить $62\,245\,640 \text{ м}^3/\text{рік}$ або $170\,536 \text{ м}^3/\text{добу}$.

Запропонована технологія

Площа фільтрування (F) для механічного фільтру розраховували за формулою, з урахуванням відключення на промивку:

$$F = \frac{Q}{TV_H - 3,6\omega t_1 n - t_2 V_H n}, \quad (1)$$

де Q – об'єм води який фільтрується за добу, м^3 ;

T – час роботи станції протягом доби, $T = 24 \text{ год}$;

V_H – швидкість фільтрування, $V_H = 5 - 10 \text{ м/год}$;

ω – інтенсивність подачі води на промивання фільтрів, $\omega = 12 - 18 \text{ дм}^3/\text{с} \cdot \text{м}^2$;

t_1 – час промивання фільтру, $t_1 = 0,1$ год;

n – число промивань фільтру, $n = 2$ або 3 ;

t_2 – час простою фільтрів у зв'язку з промивкою: при водній промивці $t_2 = 0,33$ год, при водоповітряній $t_2 = 0,5$ год.

$$F = \frac{170536}{24 \cdot 10 - 3,6 \cdot 15 \cdot 0,1 \cdot 2 - 0,33 \cdot 10 \cdot 2} = 766,11 \text{ м}^2.$$

Кількість фільтрів (N) розраховують за формулою:

$$N = \frac{1}{2} \sqrt{F} = 0,5 \sqrt{766,11} = 13,84 \approx 14 \quad (2)$$

Ціна механічного фільтру разом із завантаженням становить 65000 грн. При використанні 14 механічних фільтрів та терміну їх експлуатації 10 років, вартість фільтрів складає:

$$B_{\text{мех філ}} = \frac{14 \cdot 65000}{10} = 91000 \text{ грн.}$$

Об'єм іоніту (W) розраховували за формулою:

$$W = \frac{Q \cdot (C_{\text{поч}} - C_{\text{кін}})}{E_p \cdot n}, \quad (3)$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація іонів, мг-екв/дм³;

$C_{\text{кін}}$ – кінцева концентрація іонів, мг-екв/дм³;

E_p – робоча ємність іоніту, мг-екв/дм³;

n – число регенерацій за добу, приймаємо $n = 3$.

Робоча ємність для аніоніту АВ-17-8 складає 1500 мг-екв/дм³. Тоді об'єм аніоніту для видалення сульфатів (A_1) буде:

$$W_{a1} = \frac{170536 \cdot (1,21 - 0,01)}{1500 \cdot 3} = 45,5 \text{ м}^3.$$

Приймаємо, що об'єм аніоніту для видалення фосфатів та нітратів (A_2) такий же, як і об'єм аніоніту A_1 ($W_{a1} = W_{a2} = 45,5 \text{ м}^3$). Тоді число регенерацій аніоніту A_2 (n_{a2}) становить:

$$n_{a2} = \frac{Q \cdot (C_{\text{поч.}}^a - C_{\text{зал.}}^a)}{E_p \cdot W_a}, \quad (4)$$

де $C_{\text{поч.}}^a$ – початкова концентрація аніонів, мг-екв/дм³;

$C_{\text{зал.}}^a$ – залишкова концентрація аніонів, мг-екв/дм³;

E_p – робоча ємність аніоніту, мг-екв/дм³.

$$C_{\text{поч.}}^a = \frac{10}{31,7} + \frac{25}{62} = 0,719 \text{ мг-екв/дм}^3,$$

$$C_{\text{зал.}}^a = \frac{2,5}{31,7} + \frac{10}{62} = 0,24 \text{ мг-екв/дм}^3,$$

$$n_{a2} = \frac{170536 \cdot (0,719 - 0,24)}{1500 \cdot 45,5} = 1,2 \approx 2.$$

Приймаємо число регенерацій аніоніту A_2 рівним 2.

Тоді об'єм аніоніту буде рівним:

$$W_{a2} = \frac{170536 \cdot (0,719 - 0,24)}{1500 \cdot 2} = 27,2 \text{ м}^3.$$

Отже, в запропонованій технології передбачено використання шести аніонних фільтрів A_1 із об'ємом завантаження 7,6 м³ та чотирьох аніонних фільтрів A_2 із об'ємом 6,8 м³.

Вартість аніоніту АВ-17-8 при ціні 95 000 грн/т (65 517 грн/м³) складає:

$$B_a = (45,5 + 27,2) \cdot 65517 = 4763086 \text{ грн.}$$

Якщо прийняти, що термін використання обладнання складає 10 років, вартість ліквідації становить 0 грн, а вартість аніонообмінних фільтрів за одиницю становить 136000 грн, то витрата на 10 фільтрів складає:

$$B_{a.f.} = \frac{136000 \cdot 10}{10} = 136000 \text{ грн.}$$

До допоміжного обладнання відносяться насоси. Для подачі води на очистку, відведення очищеної води та подачі води на промивку й спущування використовували 3 насоси СДВ 7200/29 ($Q = 7200 - 9000 \text{ м}^3/\text{год}$). Вартість одного такого насосу становить 600 000 грн. Для дозування води у резервуар ви-

користувували насос ОКР6/2000 К-700 ($Q = 12 \text{ м}^3/\text{год}$), вартість якого – 9000 грн. Приймаємо, що термін роботи обладнання 10 років. Отже, витрата на допоміжне обладнання:

$$B_n = \frac{3 \cdot 600000 + 9000}{10} = 180900 \text{ грн.}$$

Далі розрахуємо вартість хлориду натрію, який використовується для регенерації аніоніту A_1 . Витрата хлориду натрію при регенерації іоніту складає 1,5 г-екв на 1 г-екв сорбованих сульфат іонів. За добу витрата солі складатиме $q_{\text{пит}}^{\text{NaCl}} = 1,2 \cdot 1,5 \cdot 170536 = 306965 \text{ г-екв}$ чи 17,96 т, а за рік витрата солі складатиме 6555,4 т.

Вартість хімічно чистої солі хлориду натрію становить 18000 грн/т. Отже, витрата на NaCl складає:

$$B_{\text{NaCl}} = 6555,4 \cdot 18000 = 117997200 \text{ грн/рік.}$$

Розрахунок витрати води на спушування аніоніту проводили за формулою:

$$q_{\text{сп}} = \frac{60}{1000} \cdot F \cdot I \cdot \tau \cdot N \cdot n, \text{ м}^3/\text{добу}, \quad (5)$$

де F – площа поверхні іоніту, м^2 ;

I – інтенсивність подачі води на спушування іоніту, $I_a = 7 \text{ дм}^3/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$;

τ – часу спушування іоніту ($\tau = 7 \text{ хв}$);

N – кількість іонітових фільтрів ($N_{a1} = 6$, $N_{a2} = 4$);

n – кількість регенерацій фільтру ($n_{a1} = 3$; $n_{a2} = 2$).

Площу поверхні (F) аніоніту розраховували за формулою:

$$F = \frac{W}{N \cdot H}, \text{ м}^2 \quad (6)$$

При висоті фільтруючого завантаження (H) 5 м площа поверхні іоніту A_1 складає:

$$F_{a1} = \frac{45,5}{6 \cdot 5} = 1,52 \text{ м}^2$$

Витрата води на спушування становить:

$$q_{\text{сп}}^{\text{a1}} = \frac{60}{1000} \cdot 1,52 \cdot 7 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 3 = 80,26 \text{ м}^3/\text{добу}.$$

Витрата води на промивку іоніту складає 5 м³ на 1 м³ іоніту:

$$q_{\text{пр}}^{\text{a1}} = 5 \cdot 45,5 = 227,5 \text{ м}^3/\text{добу}.$$

Загальна витрата води на спушуння і промивку аніоніту А₁:

$$q_{\Sigma}^{\text{a1}} = q_{\text{сп}}^{\text{a1}} + q_{\text{пр}}^{\text{a1}} = 80,26 + 227,5 = 307,76 \text{ м}^3/\text{добу}.$$

Вода коштує 12,4 грн/м³. Тоді витрата на спушуння і промивку становитиме:

$$B_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{a1}} = 307,76 \cdot 12,4 = 3816,2 \text{ грн/добу} = 1392921,76 \text{ грн/рік}.$$

Далі необхідно розрахувати вартість хлориду амонію, необхідного для регенерації аніоніту А₂. Витрата солі амонію при регенерації аніоніту складе 1,6 г-екв на 1 г-екв сорбованих іонів. За добу витрата солі при регенерації складе $q_{\text{пит}}^{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,479 \cdot 1,6 \cdot 170536 = 130698,8$ г-екв чи 7 т. За рік витрата NH₄Cl буде складати 2552,2 т. При ціні хлориду амонію 100000 грн/т вартість луку складе:

$$B_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 2552,2 \cdot 100000 = 255220000 \text{ грн/рік}.$$

Площа поверхні фільтруючого завантаження аніоніту А₂ становить:

$$F_{\text{a2}} = \frac{27,2}{4 \cdot 5} = 1,36 \text{ м}^2.$$

Тоді витрата води на спушуння:

$$q_{\text{сп}}^{\text{a2}} = \frac{60}{1000} \cdot 1,36 \cdot 7 \cdot 7 \cdot 4 \cdot 2 = 32 \text{ м}^3/\text{добу}.$$

Витрата води на промивку аніоніту становить:

$$q_{\text{пр}}^{\text{a2}} = 5 \cdot 27,2 = 136 \text{ м}^3/\text{добу}.$$

Загальна витрата води на спушуння і промивку аніоніту ($q_{\Sigma}^{\text{a}} = q_{\text{сп}}^{\text{a}} + q_{\text{пр}}^{\text{a}}$) в м³/добу:

$$q_{\Sigma}^{\text{a2}} = 32 + 136 = 168 \text{ м}^3/\text{добу}.$$

Витрати на спущування і промивку аніоніту становлять:

$$B_{H_2O}^{a2} = 168 \cdot 12,4 = 2083,2 \text{ грн/добу} = 760368 \text{ грн/рік.}$$

При використанні 10 % розчину хлориду натрію кількість регенераційних розчинів складе:

$$W_{NaCl} = \frac{17,96 \cdot 100}{10} = 179,6 \text{ т/добу} = 65554 \text{ т/рік.}$$

При використанні 10 % розчину хлориду амонію кількість регенераційних розчинів складе:

$$W_{NH_4Cl} = \frac{7 \cdot 100}{10} = 70 \text{ т/добу} = 25550 \text{ т/рік.}$$

В подальшому регенераційні розчини з аніоніту A_1 дозуються пропорційно витраті води у резервуар чистої води, а регенераційні розчини з аніоніту A_2 направляються на виробництво рідких добрив. При ціні отриманих розчинів нітрату та фосфату амонію 30000 грн/м³ та об'ємі регенераційних розчинів 20000 м³/рік, вартість їх реалізації складає:

$$B_d = 20000 \cdot 30000 = 600000000 \text{ грн/рік.}$$

Сумарні витрати на доочистку води за даною технологією за рік будуть становити:

$$\begin{aligned} B_{\Sigma} &= B_{\text{мех.філ}} + B_a + B_{aф} + B_n + B_{NaCl} + B_{H_2O}^{a1} + B_{NH_4Cl} + B_{H_2O}^{a2} = 91000 + \\ &4763086 + 136000 + 180900 + 117997200 + 255220000 + 1392921,76 + 760368 = \\ &380541475,8 \text{ грн.} \end{aligned}$$

Отже, економічний ефект від доочистки 1 м³ води буде становити:

$$B_{\Sigma \text{пит}} = \frac{600000000 - 380541475,8}{62245640} = 3,5 \text{ грн/м}^3.$$

ДОДАТОК Д**АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ**

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Начальник хіміко-бактеріологічної
лабораторії БСА

Департаменту експлуатації каналізаційного
господарства

Гегнер Б. М.

«24» 03 2018 р.



АКТ

*натурних випробувань технології уловлювання нітратів
та фосфатів із очищеної стічної води*

Ми, що нижче підписалися, представники Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» — завідувачий кафедрою екології та технології рослинних полімерів Гомеля М. Д., аспірант Петриченко А. І. з однієї сторони, та представник ДЕКТ провідний інженер хіміко-бактеріологічної лабораторії Харіна Н. В. з другої сторони, склали цей акт про таке:

На очисних спорудах БСА були проведені натурні випробування технології уловлювання нітратів та фосфатів із очищеної стічної води.

Стічна вода містила 25 мг/дм^3 нітратів та $9,7 \text{ мг/дм}^3$ фосфатів. Для очистки використовували фільтр заповнений високоосновним аніоном АВ-17-8 в хлоридній формі в об'ємі $0,1 \text{ м}^3$. Процес вилучення нітратів та фосфатів проводили до моменту проскоку одного з іонів у концентраціях близьких до початкових. Очищена вода мала характеристики, що наведені в таблиці 1.

Обмінна ємність іоніту по нітратах до проскоку становить 560 мг-екв/дм^3 , а повна обмінна ємність складає 868 мг-екв/дм^3 . Обмінна ємність іоніту до проскоку по фосфатах становить 536 мг-екв/дм^3 , а повна обмінна ємність складає 767 мг-екв/дм^3 . Загальна ємність іоніту по аніонам становить 1633 мг-екв/дм^3 .

Іоніт регенерували 10 % -им розчином хлориду амонію. Витрата розчину становила $0,7 \text{ м}^3$. Ступінь десорбції фосфатів сягав 98,5 %, а ступінь десорбції нітратів — 94,7 %.

Таблиця 1

Ефективність вилучення нітратів та фосфатів із води

№ п/п	V, м ³	pH	PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	Mi(PO ₄ ³⁻), мг	NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	Mi(NO ₃ ⁻), мг
1	2,5	4,31	0,010	24225	0,0	62500
2	5,0	6,07	0,011	48445	0,0	125000
3	7,5	6,85	0,018	72615	0,0	187500
4	10,0	7,08	0,026	96740	0,0	250000
5	12,5	7,17	0,048	120650	0,0	312500
6	15,0	7,30	0,055	144675	0,0	375000
7	17,5	7,35	0,132	167440	0,0	437500
8	20,0	7,61	0,375	186500	1,0	480000
9	22,5	7,51	0,660	203400	1,4	531000
10	25,0	7,70	2,525	179375	1,9	577500
11	27,5	7,74	6,150	97625	13,0	330000
12	30,0	8,25	9,600	3000	14,5	315000
13	32,5	8,29	9,700	0	15,8	299000
Σ				1344690		4282500

Як видно з таблиці, застосування іонного обміну забезпечує високу ефективність вилучення із води нітратів та фосфатів. Крім того, застосування даного методу очистки дає можливість в подальшому отримувати рідкі добрива з регенераційних розчинів при використанні для регенерації аніоніту розчинів хлориду чи сульфату амонію.

Виходячи з отриманих результатів вважаємо, що використання методу іонного обміну для доочищення стічних вод від нітратів та фосфатів можливе у разі перевищення допустимих норм по даним аніонам.

Представники НТУУ «КПІ ім. І.Сікорського»

Представник ДЕКТ

 Гомеля М. Д.

 Петриченко А. І.

 Харіна Н. В.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

ТОВ «Аква Форсайт»

Кленін В. О.

«29» АІН 2018 р.



АКТ

впровадження установки доочищення
артезіанської води від нітратів

Ми, що нижче підписалися, представники:

Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» (НТУУ «КПІ») — завідувачий кафедрою екології та технології рослинних полімерів, доктор технічних наук, професор, член президії Науково-методичної комісії МОН України по екології М. Д. Гомеля, аспірант кафедри екології та технології рослинних полімерів А. І. Петриченко;

ТОВ «Аква Форсайт» головний технолог А. С. Калашник;

Для вилучення нітратів з води встановлено фільтр, що заповнений високоосновним аніонітом АВ-17-8 в сульфатній формі, з об'ємом заправки 0,2 м³.

Для підготовки фільтру до експлуатації була проведена первинна регенерація аніоніту розчином хлориду натрію та його промивка водою, з подальшим включенням у роботу.

Даним актом підтверджуємо, що при використанні технології іонообмінного вилучення нітратів в умовах підготовки питної води з використанням аніоніту АВ-17-8 були отримані наступні результати:

- хімічний склад води, що поступає на очистку з артезіанської свердловини:
 - рН – 7,56,
 - жорсткість (Ж) – 5,25 мг-екв/дм³,
 - лужність (Л) – 4,2 мг-екв/дм³,
 - нітрати (NO₃⁻) – 170 мг/дм³,
 - хлориди (Cl⁻) – 17,75 мг/дм³,
 - сульфати (SO₄²⁻) – 23,3 мг/дм³;

• хімічний склад води після іонообмінного фільтру:

- рН – 7,56,
- жорсткість (Ж) – 5,25 мг-екв/дм³,
- лужність (Л) – 4,0 мг-екв/дм³,
- нітрати (NO₃⁻) – 1,5 мг/дм³,
- хлориди (Cl⁻) – 30,0 мг/дм³,
- сульфати (SO₄²⁻) – 152,0 мг/дм³;

За результатами проведених робочих випробувань досягнуто повного вилучення нітратів, а також попутне вилучення сульфатів із води. В подальшому очищену воду пропонується змішувати з вихідною водою для отримання необхідних показників якості води.

Регенерацію аніоніту пропонується проводити розчином сульфату амонію, що дозволить в подальшому отримувати рідкі добрива з регенераційних розчинів.

На основі досягнутих показників, зроблені висновки:

1. Дана установка не потребує енергозатрат, не потребує значних витрат та дозволяє швидко очищувати великі об'єми води в проточному режимі з отриманням води, що відповідає всім показникам якості.


2. Регенерація розчином сульфату амонію дає можливість отримання рідких азотних добрив з регенераційних розчинів.

Дані, приведені в Акті, підтверджуємо:

- НТУУ «КПІ»

- НТУУ «КПІ»

- ТОВ «Аква Форсайт»

 Гомеля М. Д.
 Петриченко А. І.
 Калашник А. С.

